

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, E. WEDEKIND-Hann.-Münden, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 25. Januar 1933

I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt

	Seite
W. JANSEN: Über die Reduktion des Tricalciumphosphates. Mit 8 Figuren im Text. (13. November 1932.)	113
A. KURTENACKER und W. FLUSS-Brünn: Über die Löslichkeit der Polythionate. I. Die Löslichkeit der Kaliumpolythionate. Mit 2 Figuren im Text. (25. November 1932.)	125
W. MANCHOT-MÜNCHEN: Über die „blaue Säure“. Experimentell mitbearbeitet von HANS SCHMID. (26. November 1932.)	135
M. G. RAEDER-Trondheim: Reziproke Reaktionen und gemischte Halogenide unter Elementen der mittleren Gruppen des periodischen Systems. Mit 15 Figuren im Text. (5. November 1932.)	145
A. A. BOTSCHWAR und N. E. MERKURJEW-Moskau: Zur Rekristallisation der zinnreichen Mischkristalle. Mit 2 Figuren im Text. (18. November 1932.)	161
A. A. BOTSCHWAR-Moskau: Die Zustandsdiagramme einiger Lithiumsalzschmelzen. Mit 3 Figuren im Text. (18. November 1932.)	163
A. A. BOTSCHWAR und I. P. WELITSCHKO-Moskau: Über das Zustandsdiagramm der Magnesium-Zinklegierungen. Mit einer Figur im Text. (18. November 1932.)	164
A. A. BOTSCHWAR und K. W. GOREW-Moskau: Über die Struktur der über- und untereutektischen Legierungen. Mit einer Figur im Text. (18. November 1932.)	166
A. A. BOTSCHWAR-Moskau: Zur Bestimmung der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit des Austenits in Perlit. Mit einer Figur im Text. (4. Dezember 1932.)	168
A. A. BOTSCHWAR und K. W. GOREW-Moskau: Zur Struktur einiger ternärer Eutektika. Mit einer Figur im Text. (4. Dezember 1932.)	171
OTTO RUFF und OTTO BRETSCHNEIDER-Breslau: Die Bildung von Hexafluoräthan und Tetrafluoräthylen aus Tetrafluorkohlenstoff. Mit 2 Figuren im Text. (17. November 1932.)	173
R. SCHOLDER und M. WOLF-Halle: Brenzcatechinatoverbindungen der Erdalkalien. (18. November 1932.)	184
A. PETRIKALN und KONST. JACOBY-Riga, Über die Thermokräfte in den Systemen Tellur-Schwefel und Tellur-Selen. Mit 2 Figuren im Text. (26. November 1932.)	195
J. LEICK-Duisburg-Mündelheim: Gleichgewichte bei der Umsetzung von Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd, Calciumhydroxyd und Trinatriumphosphat mit Calcium- und Magnesiumsulfat. Mit 10 Figuren im Text. (13. November 1932.)	203
KARL FREDENHAGEN-Greifswald: Physikalisch-chemische Messungen am Fluorwasserstoff. Mit 3 Figuren im Text. (19. November 1932.)	210

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 210, Heft 2

Januar 1933

Über die Reduktion des Tricalciumphosphates

Von W. JANSEN

Mit 8 Figuren im Text

Durch die Entwicklung der direkten Eisenerzeugung hat in neuerer Zeit das Verhalten der Phosphate bei der Reduktion der Erze wieder an Bedeutung gewonnen, da bei der Eisenschwamm-darstellung ein möglichst reines Endprodukt erforderlich ist.

Die vorliegende Arbeit hat sich deshalb innerhalb einer Reihe von Reduktionsarbeiten die Aufgabe gestellt, die Reduzierbarkeit des Tricalciumphosphates — als Tricalciumphosphat gelangt der Phosphor neben dem Eisenphosphat mit den Erzen zum Teil in die hüttenmännischen Öfen — allein und bei Gegenwart von Eisen durch Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenstoff im Stickstoffstrom zu untersuchen.

Schrifttum

Die Gewinnung von Phosphor beruht im allgemeinen auf der Reduktion von Phosphaten bei höheren Temperaturen. Versuche, Phosphor aus Thomasschlacke zu gewinnen¹⁾, führten zu keinem Ergebnis, da sich der Phosphor mit dem in der Schlacke enthaltenen Eisen unter Bildung von Fe_3P legierte.

In der neueren hüttenmännischen Literatur^{2) 3) 4) 5)} wird häufig noch die Auffassung vertreten, daß die Phosphate erst bei den Temperaturen des Hochofengestelles reduziert werden.

Während E. STEINWEG⁶⁾ und H. H. MEYER⁷⁾ sich mit der Reduktion von vierbasischem Phosphat bzw. von Thomasschlacke

¹⁾ J. B. READMAN, Journ. Soc. Chem. Int. 9 (1890), 473 und 10 (1891), 445.

²⁾ B. OSANN, Lehrbuch der Eisenhüttenkunde, Band 1. Leipzig: W. Engelmann, 1. Auflage (1923), S. 448.

³⁾ H. von JÜPTNER, Beiträge zur Hochofentheorie, 1. Teil. Leipzig: A. Felix (1901) (in Sammlung technischer Forschungsergebnisse, 8. Band).

⁴⁾ A. LEDEBUR u. H. von JÜPTNER, Handbuch der Eisenhüttenkunde, Band 1. Leipzig: A. Felix, 6. Auflage (1921), S. 409.

⁵⁾ C. DICHMANN, Stahl u. Eisen 31 (1911), 897.

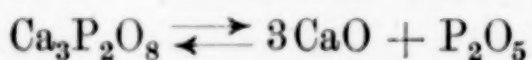
⁶⁾ E. STEINWEG, Metallurgie 9 (1912), 28—40.

⁷⁾ H. H. MEYER, Mitt. K.-W.-I. Eisenforschung 9 (1927), 273—277.

beschäftigen, untersuchten BERTHIER¹⁾, A. HEMPEL²⁾, R. MÜLLER³⁾, O. NIELSEN⁴⁾, sowie W. H. ROSS, A. L. MEHRING und R. M. JONES⁵⁾ den Einfluß von Kieselsäure auf die Reduktion von Tricalciumphosphat und wiesen nach, daß durch die Kieselsäure die Temperatur des Reduktionsbeginnes herabgesetzt wird.

MEYER, aus dessen Arbeit nicht klar hervorgeht, um welches Ausgangsmaterial es sich bei der Reduktion von Phosphorsäure handelt, fand, daß der Beginn der Reduktion der Thomasschlacke durch die Anwesenheit von Eisen herabgesetzt wird, und daß der Phosphor in das Eisen übergeht. Aus den von ihm angeführten Zahlentafeln (Versuch 51 — Zahlentafel 4; Versuch 23 — Zahlentafel 1) ist zu ersehen, daß die von ihm angegebenen Temperaturen des Beginnens der Reduktion (1050° für die Reduktion durch Kohlenstoff bei Gegenwart von Eisen, nicht unter 1200° für die Reduktion durch Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Anwesenheit von Eisen) tiefer liegen. Bei der geringen Diffusionsgeschwindigkeit des Phosphors läßt die Zunahme des Phosphorgehaltes einer 0,5 mm dicken Schicht der Eisenproben auf den dreifachen Wert des Ausgangsmaterials durchaus auf eine Reduktion der Thomasschlacke schließen.

Nach LASSIEUR⁶⁾ beginnt die Reduktion von frischgefälltem Tricalciumphosphat mit Wasserstoff zwischen 900 und 1000° merklich. Durch Kohlenoxyd ist Tricalciumphosphat nach SCHLOESING⁷⁾ und NIELSEN⁴⁾ bei 1300 bzw. 1250° nur in Gegenwart von Kieselsäure reduzierbar. JAKOB und REYNOLDS⁸⁾ nehmen bei der Reduktion von Tricalciumphosphat, dessen Beginn der Reduktion durch Kohle sie bei 1150° ermittelten, eine Dissoziation nach



an und schließen daraus, daß die Reduktionsgeschwindigkeit lediglich von der Dissoziation des Phosphates abhängt, da bei diesen Tempe-

¹⁾ P. BERTHIER, Ann. Chem. Phys. [2] **33** (1826), 178—181.

²⁾ W. HEMPEL, Z. angew. Chemie **18** (1905), 132—136.

³⁾ R. MÜLLER, Beiträge zur Kenntnis der Phosphorfabrikation. Dr.-Ing.-Diss. Dresden, T. H. (1904).

⁴⁾ O. NIELSEN, Ferrum **10** (1912/13), 97—112.

⁵⁾ W. H. ROSS, A. L. MEHRING and R. M. JONES, Journ. Ind. Eng. Chem. **16** (1924), 563—566.

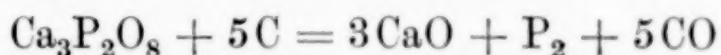
⁶⁾ A. LASSIEUR, Orig. Comm. 8th Intern. Congress Appl. Vol. II, p. 171—174. Chemistry (1912).

⁷⁾ TH. SCHLOESING, Compt. rend. **59** (1864), 384—388.

⁸⁾ R. D. JAKOB and P. S. REYNOLDS, Ind. Eng. Chem. **20** (1928), 1204 bis 1210.

raturen Phosphorpentoxyd sehr stark reduziert wird. Gleichzeitig beobachteten sie im Gegensatz zu NIELSEN einen günstigen Einfluß der Vorerhitzung bis zur Versuchstemperatur auf die Reduzierbarkeit. Auf Grund der Tatsache, daß nach der Reduktion weniger freies Calciumoxyd, als dem Phosphorabbau entspricht, vorhanden ist, vermuten sowohl LASSIEUR als auch NIELSEN und JAKOB und REYNOLDS, daß sich bei der Reduktion von Tricalciumphosphat höher basische Phosphate bilden.

Irrtümlicherweise schließen ROSS, MEHRING und JONES¹⁾ aus der Ermittlung der Gleichgewichtstemperatur der Reaktion



bei einem Gasdruck von einer Atmosphäre, daß diese Temperatur gleichzeitig die Temperatur des Beginnes der Reaktion sei.

Vorbetrachtung

In neuerer Zeit¹⁾ ist mehrfach beobachtet worden, daß der Beginn der Reduktion von schwer reduzierbaren Oxyden durch die Gegenwart von Metallen, mit denen das aus den Oxyden gebildete Metall sich legiert, scheinbar herabgesetzt wird.

Die jeweils ermittelte Temperatur des Beginnes der Reduktion ist durch die Empfindlichkeit unserer analytischen Methoden bedingt. So konnten BAUKLOH und DURRER²⁾ bei der Reduktion von Eisenoxyd mit Kohle einen Sauerstoffabbau analytisch unter 400° nicht mehr feststellen; aus der von ihnen schon bei 300° beobachteten Farbenänderung des Eisenoxydes ergibt sich jedoch eine oberflächliche Reduktion des Eisenoxydes.

Der Einfluß des zugegebenen Metalles dürfte nur darauf zurückzuführen sein, daß infolge der Aufnahme eines Teiles des Reduktionsproduktes die Einstellung eines Gleichgewichtes, dem jede chemische Reaktion zustrebt, verhindert wird, wodurch die Reaktion derart beschleunigt wird, daß unsere analytischen Hilfsmittel wieder empfindlich genug sind. Das heißt, daß durch die Zugabe des Metalles lediglich die Temperatur des meßbaren Reduktionsbeginnes erniedrigt wird.

¹⁾ H. VON WARTENBERG, J. BROY u. R. REINICKE, Z. Elektrochem. 29 (1923), 214—217.

²⁾ W. BAUKLOH u. R. DURRER, Arch. Eisenhüttenwesen 4 (1930/31), 457.

Ausgangsmaterial und Versuchsanordnung

Das Tricalciumphosphat, das wegen seines hygroskopischen Charakters¹⁾ 4 Stunden lang bei 1400° in neutraler Atmosphäre ge-
glüht wurde, und das Eisenpulver, das mit einem Eisengehalt von 99,9% Fe den Vorschriften des D. A. B. 6 entsprach, wurde von KAHLBAUM bezogen. Für die Reduktionsversuche mit festem Kohlenstoff wurde Achensongraphit wegen seines geringen Aschegehaltes (0,09% Asche) und weil er völlig frei von Gasen ist²⁾, verwendet.³⁾

Der Reinigung der Gase wurde eine besondere Sorgfalt gewidmet, um Fehlerquellen möglichst auszuschließen. Der verwendete elektrolytisch hergestellte Bombenwasserstoff und der Bombenstickstoff wurden nach den Angaben von MOSER⁴⁾ gereinigt und getrocknet.

Kohlenoxyd wurde durch tropfenweise Zugabe von 95%iger Ameisensäure zu heißer konzentrierter Schwefelsäure in einem Gasentwicklungsgefäß hergestellt und ebenfalls nach MOSER⁴⁾ gereinigt und getrocknet.

Das Reaktionsrohr, das aus einem Spezialrohrporzellan (K-Masse der Staatlichen Porzellanmanufaktur, Berlin) hergestellt war, war an einem Ende mit einem festen Boden und an dem anderen Ende mit einem konischen Schliff versehen. Durch den festen Boden war ein Thermoelementschutzrohr eingeführt, das dicht über dem Versuchsschiffchen endete, so daß die unmittelbar über dem Schiffchen gemessene Temperatur als die genaue Versuchstemperatur angesehen werden kann. Die Temperatur, die um maximal $\pm 5^\circ$ schwankte, wurde mittels eines Platin-Platinrhodiumthermoelementes gemessen, das nach einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Millivoltmeter und Thermoelement geprüft wurde.

Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase betrug in allen Fällen 15 L/Stde. bei einem gleichbleibenden Überdruck von 65 cm WS. Durch das Porzellanrohr strich das Gas mit einer Geschwindigkeit von 0,33 cm/sec. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde so hoch gewählt, damit die Reduktionsprodukte möglichst schnell fortgeführt werden, um dadurch eine Reaktion der Reduktionsprodukte mit dem Eisen zu vermeiden.

¹⁾ TH. DICKMANN u. E. HOUDREMONT, Z. anorg. u. allg. Chem. **120** (1922), 131—135.

²⁾ W. BAUKLOH u. R. DURRER, l. c.

³⁾ Den Siemens-Planawerken sei für die freundliche Überlassung dieses besonders reinen Graphites verbindlichst gedankt.

⁴⁾ L. MOSER, Z. anorg. u. allg. Chem. **110** (1920), 128—131.

Vorversuche

In den Vorversuchen mußte zunächst das Verhalten des Calciumphosphates gegenüber dem Schiffchenmaterial untersucht werden. Als am günstigsten erwiesen sich die Schiffchen aus Sinterkorund der Siemens-Halske A.-G., Abteilung Flugmotorenfabrik. Selbst bei Gegenwart von Eisen setzt die Reduktion von Tonerde mit Graphit merklich erst zwischen 1560 und 1570° ein.¹⁾

Zur genaueren Erfassung des Reduktionsvorganges war anfangs vorgesehen worden, den in das Eisen übergegangenen Phosphor, der als Phosphidphosphor vorliegt, neben etwa entstandenem Calciumphosphid zu bestimmen. Alle Versuche, ein Verfahren zu ermitteln, das eine quantitative Bestimmung von Eisenphosphid neben Calciumphosphat gestattet, führten zu keinem Ergebnis.

Eine Scheidung des Calciumphosphates von Eisen mittels eines Elektromagnetscheiders oder auf nassem Wege auf Grund des verschiedenen spezifischen Gewichtes war trotz feinsten Zerreibens des Materials nicht möglich, da es zu stark gesintert war.

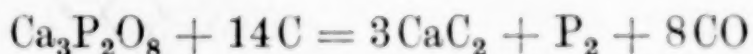
Auch die Anwendung der von H. H. MEYER²⁾ beschriebenen Arbeitsweisen zur Trennung von Eisen und Phosphat, sowie der Versuch, die Tatsache des Entweichens von Phosphor beim Lösen von Stahl in Salzsäure nutzbar zu machen, führten zu keinem Ergebnis.

Die Phosphorbestimmung erfolgte als Magnesiumpyrophosphat nach voraufgegangener Ammoniummolybdatfällung.

Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennen im Sauerstoffstrom bei 1300° in bekannter Weise gravimetrisch bestimmt.

Als Kriterium für die Reduktionsgeschwindigkeit wurde der prozentuale Sauerstoffabbau gewählt.

Für die Hauptversuche wurde das Calciumphosphat, das Eisenpulver und der Graphit durch ein Sieb mit 4800 Maschen gesiebt und innigst gemischt. Für die Reduktion des Calciumphosphates mit Graphit wurde mit einem dreifach molaren Überschuß an Graphit entsprechend der Formel



gemischt. Die Beschickungshöhe des Gemisches im Schiffchen wurde gering gehalten, um eine gute Diffusion des Wasserstoffes, des Kohlenoxydes und der Reduktionsprodukte zu erzielen.

¹⁾ O. MEYER, Arch. Eisenhüttenwesen 4 (1930/31), 195.

²⁾ H. H. MEYER, Mitt. K.-W.-I. Eisenforschung 9 (1927), 273—277.

Versuchsergebnisse

Reduktion mit Graphit

Die Ergebnisse der Reduktion des Tricalciumphosphates mit Graphit sind in den Fig. 1—3 wiedergegeben. Eine Übersicht über den Einfluß der Zeit auf den Sauerstoffabbau vermittelt Fig. 1 für

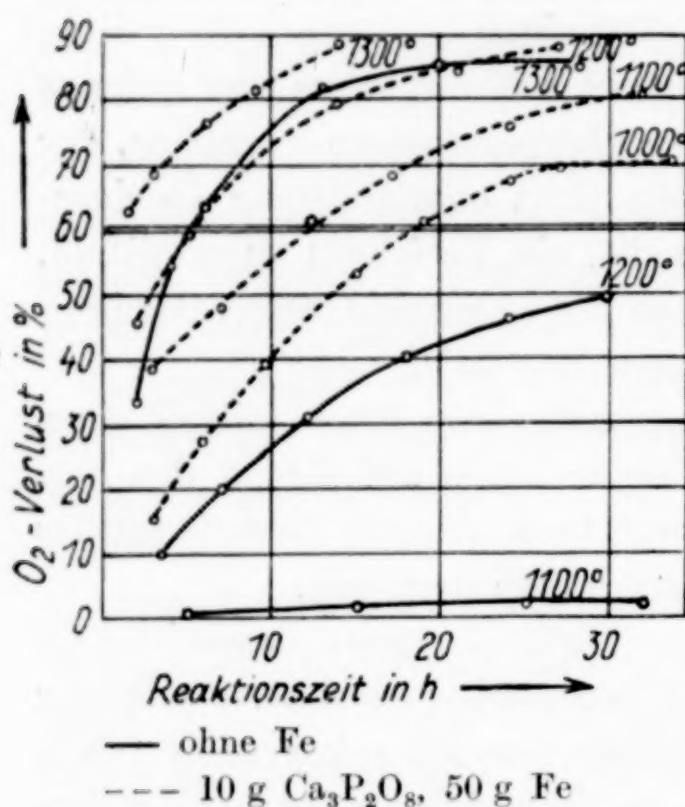


Fig. 1. Sauerstoffverlust bei der Reduktion mit Graphit

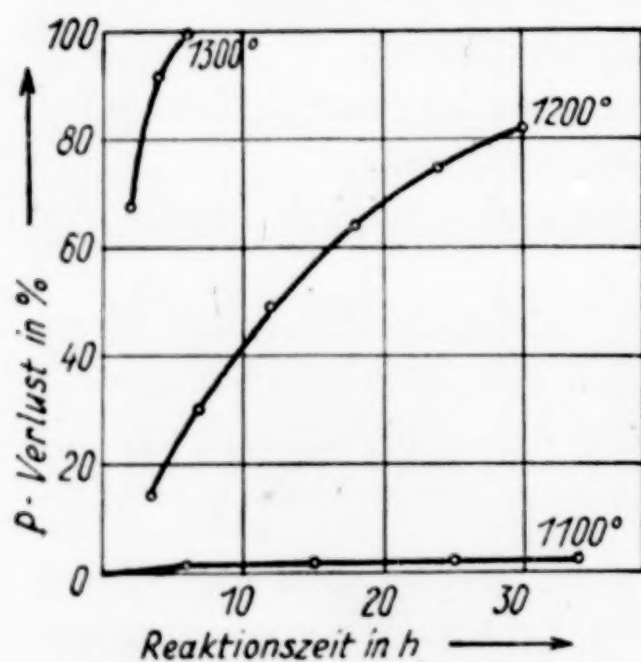
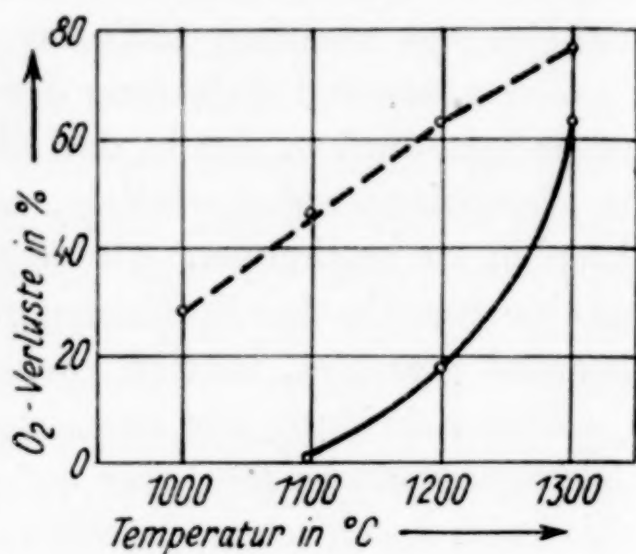


Fig. 3. Phosphorverlust bei der Reduktion mit Graphit



— ohne Fe nach 6 Stdn.
--- 10 g $Ca_3P_2O_8$, 50 g Fe nach 6 Stdn.
Fig. 2. Sauerstoffverlust in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Reduktion mit Graphit

die Reduktion eines Gemisches von Phosphat und Graphit und für die Reduktion eines Gemisches von Phosphat, Graphit und Eisen. Das Mischungsverhältnis Phosphat zu Eisen betrug 10 : 50.

Bei dem Gemisch Calciumphosphat und Graphit war bei 1000° noch keine wahrnehmbare Reduktion zu beobachten. Aus der Fig. 3 geht hervor, daß die wahrnehmbare Reduktion zwischen 1000 und 1100° beginnt.

Die Zugabe von Eisen steigert die Reduktionsgeschwindigkeit

wesentlich. Bei der Extrapolation der gestrichelten Kurve (Fig. 2) ergibt sich — wobei natürlich in der Extrapolation eine gewisse Unsicherheit liegt —, daß der Beginn der praktischen Reduktion schon

bei 700—750° liegt. Auffallend ist bei der Reduktion mit Graphit die stärkere Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur gegenüber den Versuchen mit Wasserstoff. Diese stärkere Zunahme wird durch das schnellere Wachsen des Reaktionsvermögens des Kohlenstoffs mit steigender Temperatur bedingt sein.

Beim Tricalciumphosphat sind entsprechend der Formel $3\text{CaOP}_2\text{O}_5$ 62,8% des Gesamtsauerstoffgehaltes an Phosphor und 37,2% an Calcium gebunden. Diese Unterteilung des Sauerstoffes wird in den Fig. 1, 7, 10 durch die waagerechte Linie bei 62,8% Sauerstoffabbau ausgedrückt. Bei einem geringeren Sauerstoffverlust als 62,8% kann eine Reduktion sowohl des Phosphorpentoxydes, als auch des Calciumoxydes vorliegen; sobald der Sauerstoffabbau mehr als 62,8% beträgt, muß der Sauerstoff, der an Calcium gebunden vorliegt, abgebaut worden sein. Calciumcarbid muß bei der Reduktion eines Gemisches von Calciumphosphat und Graphit bei 1300° und bei der Reduktion in Gegenwart von Eisen oberhalb 1000° entstehen, wie aus den Fig. 3 und 4 ersichtlich ist.

JAKOB und REYNOLDS¹⁾ fanden bei der Reduktion von Calciumphosphat und Kohle gegenüber dem Phosphorabbau zu wenig Calciumoxyd im Rückstand. Sie führten dieses Ergebnis auf eine Reaktion des entstandenen Calciumoxydes mit Calciumphosphat zu höherbasischen Phosphaten zurück. Auf Grund des Ergebnisses der vorliegenden Arbeit kann man vermuten, daß der zu geringe Calciumoxydgehalt auf einer Reduktion des Calciumoxydes zu Calciumcarbid beruht, zumal JAKOB und REYNOLDS die höherbasischen Phosphate nicht nachgewiesen haben.

Den prozentualen Phosphorabbau bei der Reduktion von Phosphat und Kohle stellt Fig. 3 dar. Bei einer Temperatur von 1300° war nach 6stündiger Versuchsdauer der Phosphor schon vollständig abgebaut.

Reduktion durch Kohlenoxyd

Die Fig. 4 und 5 geben die Versuchsergebnisse für die Reduktion mittels Kohlenoxydes wieder. Eine meßbare Reduktion des reinen Phosphates ist erst bei 1300° zu beobachten. Eine erhebliche Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit wurde durch Zugabe von Eisen zum Calciumphosphat erzielt. Über den Beginn der Reduktion bei Gegenwart von Eisen lassen sich für Kohlenoxyd keine Aussagen

¹⁾ R. D. JAKOB u. P. S. REYNOLDS, Ind. Engg. Chemistry **20** (1928), 1204—1210.

machen, denn es war nicht möglich, die Abhängigkeit des Sauerstoffabbaues von der Temperatur unterhalb 1200° und oberhalb 1300° zu ermitteln. Die obere Grenze ist durch das zu starke Abbrennen der Silitstäbe bedingt. Unterhalb 1200° ist eine starke Zementation des

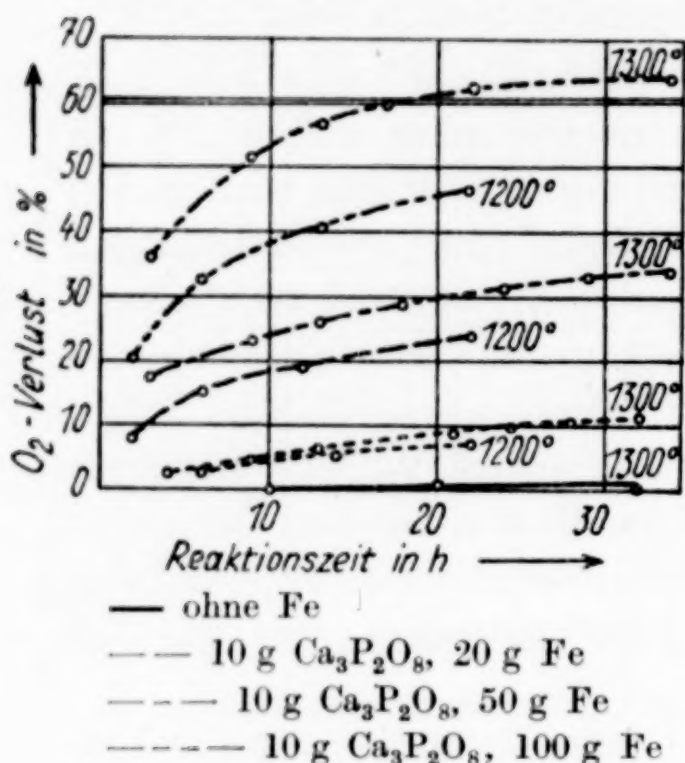


Fig. 4. Sauerstoffverlust bei der Reduktion mit CO

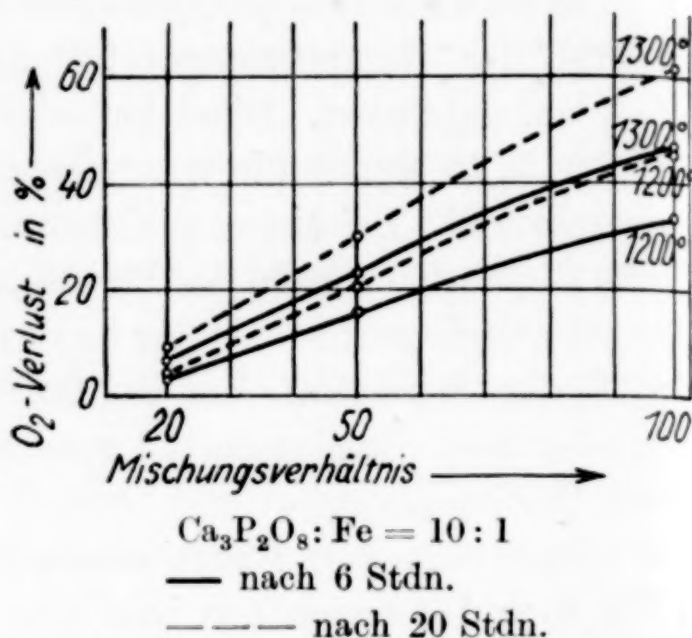


Fig. 5. Sauerstoffverlust in Abhängigkeit vom Eisengehalt bei der Reduktion mit CO

Eisens zu beobachten.¹⁾ Die eingetretene Zementation wurde durch eine Kohlenstoffanalyse festgestellt. Außerdem ergab sich nach dem Versuch eine Gewichtszunahme des Schiffchens statt eines Gewichtsverlustes.

Da bei den Versuchen die entstandene Kohlensäure dauernd mit dem Kohlenoxydstrom fortgeführt wird, nimmt die Zementation mit der Versuchsdauer zu. Selbst nach 10stündiger Versuchsdauer war bei 1200° noch eine geringe Zementation zu beobachten.

Reduktion durch Wasserstoff

Die Fig. 6 stellt den prozentualen Sauerstoffabbau des Calciumphosphates durch Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Mischungsverhältnissen von Calciumphosphat und Eisen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer dar. Die Fig. 7 enthält den Sauerstoffabbau bei verschiedenen Mischungsverhältnissen in Abhängigkeit von der Temperatur und Fig. 8 zeigt den prozentualen Sauerstoffabbau bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

¹⁾ A. MATSUBARA, Z. anorg. u. allg. Chem. **124** (1922), 45.

Bei der Reduktion von reinem Phosphat im Wasserstoffstrom war nach 32stündiger Versuchsdauer bei 900° noch keine merkliche Reduktion festzustellen. Eine meßbare Reduktion setzte erst bei etwa 1000° ein. Mit steigender Temperatur nimmt die Reduktionsgeschwindigkeit zu, die Reduktionskurven (Fig. 6) verlaufen bei

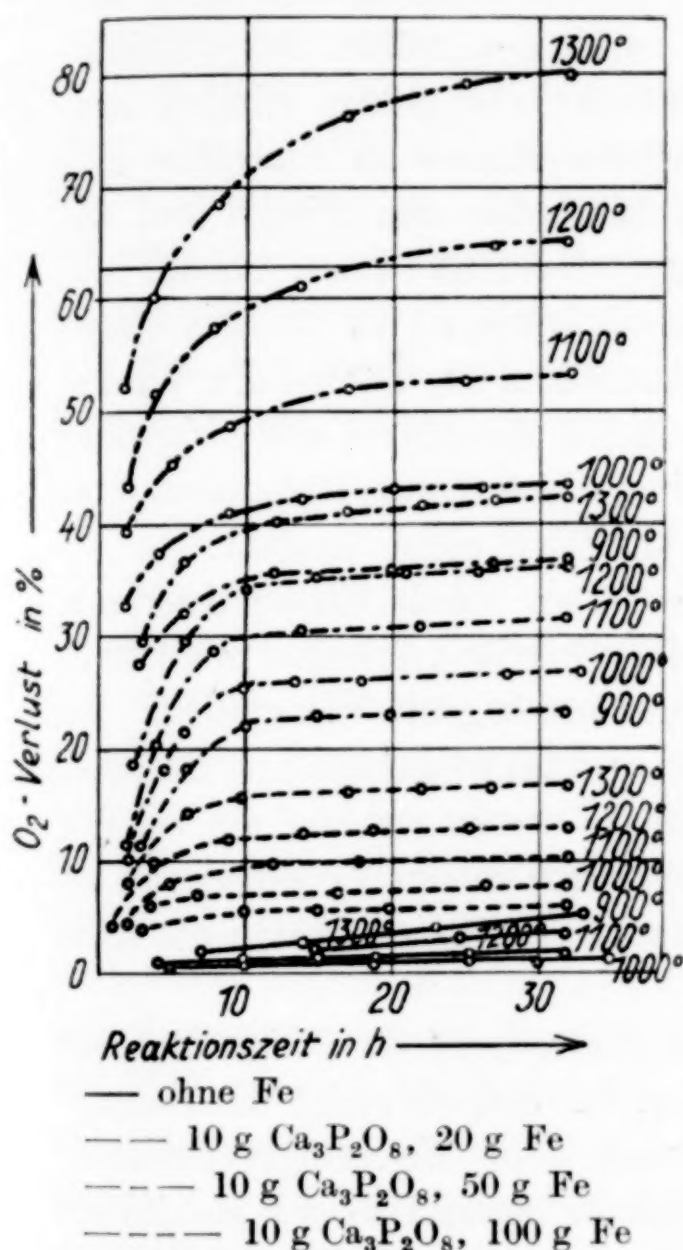
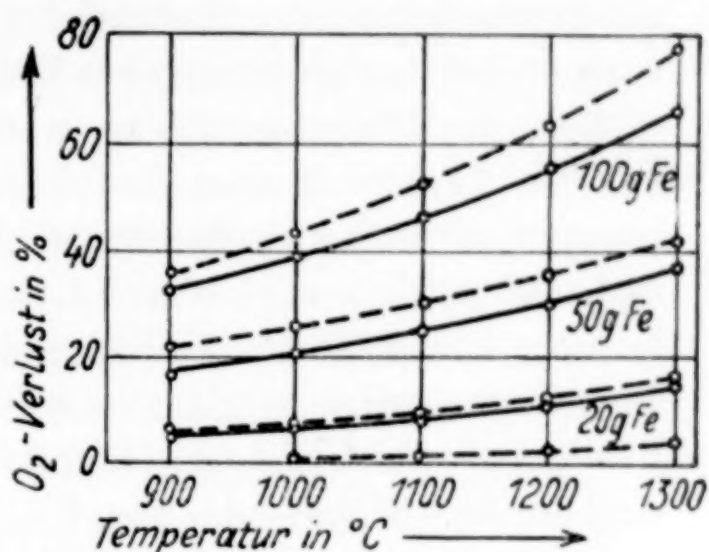


Fig. 6. Sauerstoffverlust bei der Reduktion mit H_2



— nach 6 Stdn.; — — nach 20 Stdn.
Fig. 7. Sauerstoffverlust in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Reduktion mit H_2

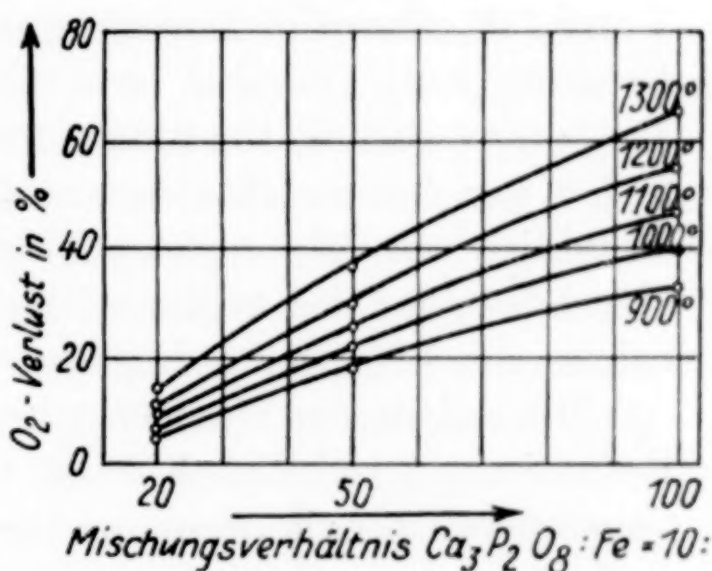


Fig. 8. Sauerstoffverlust in Abhängigkeit vom Eisengehalt bei der Reduktion mit H_2

der Reduktion von reinem Phosphat bis zum Ende des Versuches fast geradlinig. Das Material war am Ende des Versuches leicht gesintert. Eine erhebliche Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit wurde durch Zugaben von Eisen erzielt. Der Charakter der Sauerstoffabbaukurven ändert sich vollkommen gegenüber den Kurven bei der Reduktion von Phosphat allein. Die Kurven steigen zunächst sehr steil an, flachen allmählich ab und gehen dann in eine Gerade über. Das Abflachen dieser Kurven dürfte nicht auf eine Sinterung des bei-

gemengten Eisens zurückzuführen sein, da einmal die Proben sehr langsam im Stickstoffstrom auf die erforderliche Versuchstemperatur erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei dieser Temperatur gehalten wurden, ehe auf Wasserstoff umgeschaltet wurde. Eine Sinterung mußte also schon vor Beginn der Reduktionsreaktion eingetreten sein. Andererseits ist bei den angewendeten Temperaturen die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes so groß, daß das Sintern des Materials, das mit fortschreitender Reduktion durch den Abbau des Calciumphosphates noch aufgelockert wird, keinen sehr großen Einfluß ausübt. Allmählich wird eine Sättigung des Eisens an Phosphor eintreten. Das hat ein Aufhören des Einflusses des Eisens auf die Reduktionsgeschwindigkeit zur Folge. Es muß dann, sobald die Sättigung erreicht ist, die Reduktion so erfolgen, als ob kein Eisen zugegen ist. Wie aus der Fig. 6 zu entnehmen ist, wächst der Winkel zwischen der Abszisse und dem geraden Teil der Kurve mit steigender Temperatur, wenn er auch die Werte wie bei der Reduktion von Calciumphosphat bei Abwesenheit von Eisen nicht erreicht.

Um diese Frage näher zu untersuchen, wurde Eisenpulver mit 7 und 15% Phosphor hergestellt und Reduktionsversuche mit einem Gemisch von Phosphat und phosphorhaltigem Eisenpulver im Mischungsverhältnis 10 : 100 bei 1000° und 1200° ausgeführt. In allen Fällen war der erreichte Sauerstoffabbau etwas geringer als bei der Reduktion von Calciumphosphat allein. Aus diesen Versuchen ist zu entnehmen, daß das Abflachen der Reduktionskurven durch die Aufnahme von Phosphor bedingt ist.

Mit steigendem Eisengehalt wird eine erhebliche Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit erzielt (Fig. 8). Jedoch steigt die Reduktionsgeschwindigkeit nicht proportional dem Mischungsverhältnis, sondern wird einem Maximum zustreben. Sobald dieses Maximum erreicht ist, wird eine weitere Steigerung des Eisengehaltes der Mischung ohne Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit sein. Ist das Phosphatkorn von einer Eisenhülle von der Stärke δ umgeben, so tritt bei weiterer Erhöhung des Eisengehaltes der Mischung das Eisen nicht mehr direkt mit dem Phosphat in Berührung, sondern die Eisenschicht zwischen zwei benachbarten Phosphatkörnern wird nur noch stärker, das heißt, die zweite Eisenschicht von der Stärke δ wirkt nur durch Aufnahme des durch die erste Schicht diffundierten Phosphors. Dabei ist zu beachten, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Phosphors nur sehr gering ist.

Der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Reduktionsgeschwindigkeit ist aus Fig. 7 zu ersehen. Der konkave Verlauf der Kurven zeigt, daß die Reduktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur bei zunehmendem Eisengehalt wächst.

Durch die Zugabe von Eisen wird die Temperatur des meßbaren Reduktionsbeginnes um etwa 400° erniedrigt. Die wahre Temperatur des Reduktionsbeginnes dürfte bei der Reduktion mittels Wasserstoffes bei etwa 550° liegen.

Bei 1300° muß bei dem Mischungsverhältnis von Phosphat zu Eisen wie 10:100 auch Calciumoxyd reduziert worden sein, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist. Da metallisches Calcium im Wasserstoffstrom bei etwa 400° unter heller Feuererscheinung das Hydrid CaH_2 bildet, ist anzunehmen, daß dieses Calciumhydrid entsteht.

Aus den Phosphoranalysen ist zu entnehmen, daß der abgebaute Phosphor fast vollständig in das Eisen übergeht.

Anwendung für die Praxis

Die Erzeugung des Eisenschwammes ist an Temperaturen gebunden, die wegen der Reduktionsgeschwindigkeit nicht zu gering sein dürfen. Für den Betrieb dürfte etwa 800° als niedrigste wirtschaftliche Temperatur gelten. Wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, wird bei dieser Temperatur durch Wasserstoff und Kohle das Phosphat bei Gegenwart von Eisen schon erheblich reduziert, wobei der gesamte Phosphor in das Eisen übergeht. Wird bei der Reduktion mittels Kohlenoxydes bei Gegenwart von Eisen ebenfalls eine Herabsetzung der Temperatur des Reduktionsbeginnes um 300 bis 350° wie bei der Reduktion mittels Wasserstoffes angenommen, so ergibt sich $950\text{--}1000^{\circ}$ als Temperatur des praktischen Reduktionsbeginnes. Mit zunehmendem Eisengehalt der Mischung wird eine wesentliche Steigerung des Phosphatabbaues erzielt. Während das Mischungsverhältnis bei den ausgeführten Versuchen nur maximal 10:100 betrug, wird bei der Durchführung der direkten Reduktion mit einem bedeutend größeren Eisengehalt gearbeitet. Es wird deshalb der Phosphatabbau beim praktischen Betrieb auch größere Dimensionen annehmen, zumal noch hinzukommt, daß die Reduktion der Phosphate durch die Kieselsäure der Gangart begünstigt wird. Das heißt, daß sich bei der Durchführung der direkten Reduktion in der Praxis die Reduktion des Phosphates noch günstiger gestaltet, als die Daten der Versuchsergebnisse zeigen. Es fragt sich daher, ob es überhaupt möglich ist, bei der Betriebstemperatur der direkten Eisen-

erzeugungsverfahren, die durch die Wirtschaftlichkeit des Betriebes bedingt ist, ein phosphorfrees Eisen zu erzeugen. Am günstigsten liegen die Verhältnisse für den praktischen Betrieb der Reduktion mittels Kohlenoxydes.

Zusammenfassung

Es wurden Reduktionsversuche an Calciumphosphat allein und bei Gegenwart von Eisen mittels Kohlenstoffs, Kohlenoxyds und Wasserstoffs durchgeführt. Die Reduktion von Tricalciumphosphat allein nimmt meßbare Werte bei der Reduktion mittels Wasserstoff bei 900—1000°, mittels Kohlenoxydes bei etwa 1300° und mittels Graphits unterhalb 1100° an.

Durch die Zugabe von Eisen wird die Temperatur des meßbaren Reduktionsbeginnes erniedrigt und bei steigendem Eisengehalt der Mischung die Reduktionsgeschwindigkeit erhöht.

Bei Gegenwart von Eisen dürfte die Temperatur des Beginnes der Reduktion durch Kohlenstoff bei 700—750°, durch Wasserstoff bei etwa 600° liegen.

Bei der Reduktion im Kohlenoxydstrom konnten wegen der Zementation des Eisens keine Temperaturen ermittelt werden.

Der Helmholtz-Gesellschaft sei auch an dieser Stelle für die geldliche Unterstützung der Arbeit verbindlichst gedankt.

Berlin, *Eisenhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1932.

Über die Löslichkeit der Polythionate

I. Die Löslichkeit der Kaliumpolythionate

Von A. KURTENACKER und W. FLUSS

Mit 2 Figuren im Text

Zahlenmäßige Angaben über Polythionatlöslichkeiten liegen bisher nur bezüglich des Barium- und Strontiumtetrathionates vor.¹⁾ Über die Löslichkeitsverhältnisse der Alkalipolythionate ist wenig bekannt. Man schließt aus den Erfahrungen bei der präparativen Darstellung der Salze, daß die Kaliumpolythionate im allgemeinen schwerer löslich sind als die entsprechenden Natrium- oder Ammoniumsalze und daß in der Reihenfolge Tri-, Tetra-, Pentathionat die Löslichkeit der Kaliumsalze zu-, die der Natrium- und Ammoniumsalze dagegen wahrscheinlich abnimmt.²⁾ Um einen besseren Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse zu gewinnen, haben wir quantitative Löslichkeitsbestimmungen in Angriff genommen und berichten nachstehend über die für die Kaliumsalze erhaltenen Resultate. Die Versuche beziehen sich auf die Kaliumsalze der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, und zwar sind sowohl die Einzellöslichkeiten der Salze wie ihre gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussungen untersucht worden.

Eine große Genauigkeit wird bei den hier in Betracht kommenden Löslichkeitsbestimmungen nicht erreicht, weil die Versuche wegen der geringen Beständigkeit der Polythionatlösungen nach kurzer Schütteldauer abgebrochen werden müssen. Man hat demnach keine zuverlässige Kontrolle, daß die Sättigung tatsächlich vollständig erreicht worden ist. Immerhin dürften die für die Löslichkeit der Einzelsalze erhaltenen Zahlen von den wirklichen Löslichkeiten um nicht mehr als etwa 2% abweichen, bei Tetrathionat, dessen Lösung verhältnismäßig am beständigsten ist, ist die Abweichung vielleicht noch kleiner. In den Systemen von je zwei

¹⁾ R. PORTILLO, Anal. Soc. Espan. Fis. Quim. **27** (1929), 236, 351; Chem. Zbl. **1929**, II, 976, 1388.

²⁾ Vgl. u. a. F. MARTIN u. L. METZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 86; A. KURTENACKER u. K. MATEJKA, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 367.

Polythionaten und Wasser muß dagegen mit größeren Fehlern gerechnet werden, weil die Lösungen der Polythionatgemische sich im allgemeinen rascher zersetzen als die Lösungen der Einzelsalze. Besonders unbeständig sind die Lösungsgemische von Tri- und Pentathionat. Sie zerfallen unter Bildung rasch zunehmender Mengen Tetrathionat und Schwefel¹⁾, so daß eine bestimmte Löslichkeitskurve nicht aufgenommen werden kann. In den Systemen $K_2S_3O_6$ - $K_2S_4O_6$ - H_2O und $K_2S_4O_6$ - $K_2S_5O_6$ - H_2O liegen die Verhältnisse günstiger, doch wirkt auch hier die geringe Beständigkeit einzelner Lösungen störend. Sie zwang z. B., die Versuche in dem System $K_2S_4O_6$ - $K_2S_5O_6$ - H_2O abubrechen, bevor die Sättigung der Lösungen vollständig erreicht war. Doch erhielt man wenigstens Näherungswerte für die Löslichkeiten. Der Verlauf der Löslichkeitskurven und die Analysen der Bodenkörper zeigen, daß die Polythionate miteinander weder Doppelverbindungen noch Mischkristalle oder feste Lösungen bilden.

Versuche

Darstellung der verwendeten Salze: Tri- und Tetrathionat wurden nach dem vor einiger Zeit²⁾ veröffentlichten Verfahren aus Natriumthiosulfat und schwefliger Säure gewonnen. Die Polythionatausbeute bei diesem Verfahren konnte dadurch etwas verbessert werden, daß man nach dem Sättigen mit schwefliger Säure mit Eis statt mit Wasser kühlte. Von vornherein mit Eis zu kühlen ist nicht ratsam, weil die Polythionatbildung bei niedriger Temperatur sehr langsam erfolgt. Das Tetrathionat wird bei dem Verfahren zunächst als Natriumsalz abgeschieden. Zur Überführung in Kaliumtetrathionat löste man das Natriumsalz in möglichst wenig Wasser von 35°, versetzte mit etwas mehr als der berechneten Menge einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Kaliumacetat und kühlte stark ab. Kaliumtrithionat und Kaliumtetrathionat kristallisieren wasserfrei, die hergestellten Salze entsprachen denn auch nach dem Umkristallisieren aus warmem Wasser unter Alkoholzusatz vollkommen den Formeln $K_2S_3O_6$ bzw. $K_2S_4O_6$.

Zur Herstellung von Kaliumpentathionat diene das Verfahren von RASCHIG³⁾, welches auf der Umsetzung von Natriumthiosulfat mit Salzsäure in Gegenwart von arseniger Säure beruht. Nach früheren Erfahrungen im hiesigen Institut und nach Mitteilungen von anderer Seite⁴⁾ gibt das Verfahren mitunter unbefriedigende Resultate, weshalb nachstehend auf jene Umstände hingewiesen sei, die für einen glatten Reaktionsverlauf wesentlich sind: Der Teil der RASCHIGschen Vorschrift, auf den es hier ankommt, lautet wie folgt: 125 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

¹⁾ Vgl. A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 43.

²⁾ A. KURTENACKER u. K. MATEJKA, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 367.

³⁾ F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin 1924, S. 275ff.

⁴⁾ Vgl. z. B. F. MARTIN u. L. METZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 97.

werden in 150 cm³ Wasser gelöst und mit 2,5 g arseniger Säure, in möglichst wenig starker Natronlauge gelöst, versetzt. Diese Flüssigkeit kühlt man in einer Eiskochsalzmischung auf -10° ab und gibt 200 cm³ Salzsäure (S. G. 1,18), ebenfalls auf -10° gekühlt, auf einmal hinzu. Es fällt ein dicker Niederschlag von Chlornatrium, den man sofort absaugt. Man läßt dann über Nacht stehen, dabei scheidet sich Arsentrisulfid ab, das man ebenfalls abfiltriert. Nunmehr dampft man die Flüssigkeit im Vakuum bei 35–40^o ein. Höher darf die Temperatur nicht steigen, weil sonst leicht Schwefelabscheidung eintritt. Nachdem die Flüssigkeit auf ungefähr das halbe Volumen eingedampft ist, wird von erneut abgeschiedenem Chlornatrium abfiltriert und bei 35^o weiter im Vakuum eingengt bis zu einem S. G. von 1,6.

Wichtig ist nun vor allem, daß man den Prozeß, der zur Abscheidung von Arsensulfid (und Schwefel) in der von NaCl abfiltrierten Flüssigkeit führt, tatsächlich vollständig ablaufen läßt, bevor man filtriert, andernfalls treten bei dem folgenden Eindampfen immer wieder neue Niederschlagsmengen auf, die schließlich auch das abgeschiedene Pentathionat verunreinigen und seine Haltbarkeit herabsetzen. Das von RASCHIG vorgeschriebene Stehen über Nacht genügt bei Sommertemperaturen. Im Winter ist es in nicht ständig geheizten Räumen zweckmäßig, 36 Stunden oder auch länger zuzuwarten, bevor man filtriert. Man läßt die vom Chlornatrium getrennte Lösung frei im Zimmer und nicht etwa in einer Kältemischung stehen.

Das Eindampfen der Pentathionssäurelösung nach dem Abfiltrieren von Arsensulfid soll möglichst rasch erfolgen, um eine Zersetzung der Lösung zu vermeiden. Man kommt mit einer Wasserstrahlpumpe aus, wenn man für vollständige Kondensation der Flüssigkeitsdämpfe vor Eintritt in die Saugpumpe sorgt, denn die Pumpe ist nicht imstande, ein gutes Vakuum zu halten und außerdem noch große Dampfmengen fortzuschaffen. Es ist zweckmäßig, die Dämpfe zunächst einen wasserdurchflossenen Kühler und dann eine mit Eis gekühlte Vorlage passieren zu lassen. Bei dem mit der Wasserstrahlpumpe leicht zu erreichenden Druck von 9–12 mm Hg und einer Siedetemperatur von etwa 30^o lassen sich 500 cm³ Wasser in 1½–2 Stunden abdestillieren. Noch etwas rascher kommt man mit einer kleinen Ölpumpe zum Ziel, die den Destillationsdruck auf 5 mm und noch weniger herabzusetzen gestattet. Nur muß in diesem Falle zwischen Destillationsvorlage und Pumpe noch ein mit Kalk gefüllter Trockenturm zum Zurückhalten der letzten Reste von sauren Dämpfen geschaltet werden.

Die zum S. G. 1,6 eingedampfte Flüssigkeit nimmt unter den hier eingehaltenen Bedingungen ein Volum von etwas weniger als 50 cm³ ein. Man versieht den Kolben deshalb mit einer entsprechenden Marke und dampft ein, bis die Marke erreicht ist.

Bei richtigem Arbeiten ist die konzentrierte Polythionsäurelösung von öligter Beschaffenheit, farblos bis schwach gelbstichig und vollständig klar. Sie darf auch bei langem Stehen keinen Schwefel, sondern nur farbloses, kristallisiertes Natriumpentathionat abscheiden.

Wir setzten die Flüssigkeit vor der Abscheidung des Natriumpentathionates mit der berechneten Menge alkoholisch-essigsaurer Kaliumacetatlösung um und reinigten das erhaltene Kaliumpentathionat durch Lösen in verdünnter Essig-

säure von 30° und darauffolgendes scharfes Kühlen. Die umkristallisierten Produkte entsprachen genau der Formel $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Setzt man die Säurekonzentration bei dem RASCHIG'schen Verfahren herab, so entsteht statt Pentathionat hauptsächlich Tetrathionat neben Schwefel. Auf diesem Wege wurde ein Teil des Tetrathionates für die Löslichkeitsbestimmungen hergestellt. Man verfuhr wie folgt: 300 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden in 500 cm³ Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 3 g As_2O_3 in 140 cm³ Salzsäure (S. G. 1,19) versetzt. Die klare, gelbe Lösung wurde im Vakuum bei 50° auf das halbe Volumen eingedampft, von dem abgeschiedenen As_2S_3 und NaCl abfiltriert und dann im Vakuum bis zum spezifischen Gewicht 1,5 konzentriert. Nach dem Abkühlen fügte man unter Rühren einen aus 120 g Kaliumacetat und 40 cm³ Alkohol bestehenden Brei zu und kristallisierte das ausgefallene schwefelhaltige Produkt schließlich aus warmem Wasser unter Alkoholzusatz um. Man erhielt etwa 42 g reinstes Kaliumtetrathionat. Durch Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum kann weiteres Salz abgeschieden werden.

Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen: Man arbeitete bei 0° und bei 20°. Höhere Temperaturen sind nicht anwendbar, weil sich die Lösungen dann zu rasch zersetzen. Vorversuche, bei welchen die Polythionate in dem auf 20° gehaltenen Thermostaten mit Wasser geschüttelt wurden, ergaben, daß die Lösungen von Tri- und Tetrathionat nach drei, die von Pentathionat nach etwa acht Stunden ihre Konzentration und Dichte nicht mehr sicher nachweisbar ändern. Die Versuche wurden also nach diesen Zeiten abgebrochen. Bei 0° erfolgt die Sättigung langsamer. Man verfuhr hier so, daß man die bei 20° nahezu gesättigte Lösung in den mit Eis-Wasser beschickten Thermostaten brachte und durch 3 Stunden (bei Pentathionat durch 6—7 Stunden) schüttelte.

Die Bestimmung der wechselseitigen Löslichkeitsbeeinflussung der Polythionate geschah so, daß man das feste Salz nicht mit Wasser, sondern mit den Lösungen der zweiten Komponente von stufenweise geänderter Konzentration schüttelte. Der Übergangspunkt, bei welchem die Lösung in bezug auf zwei Bodenkörper gesättigt ist, wurde direkt bestimmt, indem man die beiden überschüssig angewendeten Bodenkörper mit Wasser schüttelte.

Die Zersetzung der Polythionatlösungen hielt sich bei den Löslichkeitsbestimmungen der Einzelsalze in mäßigen Grenzen, die Lösungen, welche zwei Polythionate nebeneinander enthalten, sind zum Teil weniger beständig, hier sind die Löslichkeitsbestimmungen mit größeren Fehlern behaftet.

Die Analyse der Lösungen und Bodenkörper erfolgte nach den früher beschriebenen Verfahren.¹⁾

Die Löslichkeitswerte der reinen Kaliumpolythionate sind in Tabelle 1 in Gramm wasserfreien Salzes je 100 g Lösung angeführt.

Zu den Bestimmungen ist folgendes zu bemerken: Die Tri-thionatlösung von 20° reagierte nach 3stündigem Schütteln mit dem festen Salz schwach sauer. 5 cm³ der Lösung verbrauchten 0,20 bis 0,25 cm³ 0,1 n-NaOH zur Neutralisation. Mit Bariumchlorid war aber noch kein Sulfat nachzuweisen. Erst wenn das Schütteln durch

¹⁾ A. KURTENACKER u. E. GOLDBACH, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 177.

Tabelle 1

Salz	Temp. in ° C	Dauer des Schüttelns in Stdn.	Löslichkeit in Gew.-%	
			Einzelwerte	Mittel
$K_2S_3O_6$	20	3	18,34	18,43
		3	18,53	
		5	18,74	
	0	3	8,05	8,14
		5	8,23	
$K_2S_4O_6$	20	3	23,18	23,18
		3	23,19	
		5	23,07	
	0	3	12,55	12,60
		5	12,65	
$K_2S_5O_6 \cdot 1,5H_2O$	20	7	24,63	24,78
		8	24,93	
	0	6	15,39	15,50
		7	15,61	

weitere 2 Stunden fortgesetzt wurde, trat mit Bariumchlorid eine schwache Trübung auf; die Azidität war zu dieser Zeit auf eine $0,4 \text{ cm}^3$ 0,1 n-NaOH entsprechende Menge gestiegen. Der nach 5 Stunden erhaltene Löslichkeitswert wurde also oben zur Bestimmung des Mittels nicht herangezogen. Die bei 0° gesättigte $K_2S_3O_6$ -Lösung war nach 3 Stunden noch neutral, nach 5 Stunden war die Lösung schwach sauer, 1 Tropfen 0,1 n-NaOH genügte aber zur Neutralisation. Alle $K_2S_3O_6$ -Lösungen waren zur Zeit der Analyse vollkommen klar.

Die Tetrathionatlösung von 20° war nach 3 Stunden klar, reagierte neutral und gab mit Bariumchlorid keine Trübung. Nach 5 Stunden enthielt die Lösung eine eben nachweisbare Menge Pentathionat, dessen Bildung auf die Umsetzung nach der Gleichung $2S_4O_6'' = S_3O_6'' + S_5O_6''$ zurückzuführen ist.¹⁾ Bei 0° zeigte die Tetrathionatlösung auch nach 5 Stunden noch kein Anzeichen einer Zersetzung.

Das Pentathionat löst sich auffallend langsam in Wasser. Während die Sättigung der Lösungen bei Tri- und Tetrathionat in 3 Stunden erreicht ist, sind die Pentathionatlösungen zu dieser Zeit noch ziemlich weit von der Sättigung entfernt. Bei 20° enthielten die Lösungen nach 3 Stunden 21,4%, nach 4 Stunden 22,4%, nach 5 Stunden 23,1% $K_2S_5O_6$. In die Tabelle sind die nach 7 und 8 Stunden erhaltenen Zahlen aufgenommen, die der Sättigung ent-

¹⁾ Vgl. A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 43.

sprechen dürften. Die Pentathionatlösung war nach 6stündigem Schütteln noch neutral und klar, nach 7 Stunden machte sich eine einem Tropfen 0,1 n-NaOH entsprechende saure Reaktion bemerkbar, nach 8 Stunden trat eine schwache Opaleszenz von abgeschiedenem Schwefel auf. Bei 0° war die Lösung nach 6 Stunden klar und neutral, nach 7 Stunden reagierte sie ganz schwach sauer.

Von den festgestellten Löslichkeitswerten dürften die des Tetrathionates am zuverlässigsten sein, da die Tetrathionatlösung zur Zeit der Analyse kaum Anzeichen einer Zersetzung aufweis. Bemerkenswert ist, daß die Löslichkeitsbestimmungen von PORTILLO (l. c.) für Strontium- und Bariumtetrathionat eine größere Löslichkeit ergeben haben, als sie hier für Kaliumtetrathionat gefunden worden ist. Nach PORTILLO lösen sich nämlich bei 0° 26,57% BaS_4O_6 bzw. 20% SrS_4O_6 . Die Löslichkeit dieser Salze nimmt ebenso wie die der Kaliumpolythionate mit steigender Temperatur rasch zu, die Auflösung erfolgt also unter beträchtlicher Wärmeabsorption.

Innerhalb der Kaliumpolythionate steigt die Löslichkeit, wie die obige Tabelle zeigt, mit zunehmendem Schwefelgehalt des Polythionates an, und zwar ist die Löslichkeitszunahme beim Übergang von Tri- zu Tetrathionat bedeutend größer als beim Übergang von Tetra- zu Pentathionat.

System $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ - $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ - H_2O : Tabelle 2 und Fig. 1 enthalten die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen in diesem System.

Tabelle 2

Nr.	Temp. ° C	Zusammensetzung der Lösungen in Gewichts-%		Bodenkörper
		$\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$	$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$	
1	20	1,80	21,85	$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (Kurve A B)
2		2,30	21,60	
3		6,86	18,82	
4		11,50	18,90	
5		13,04	18,45	$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ (Punkt B)
6		13,26	18,65	
7		14,51	14,17	$\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ (Kurve B C)
8		16,70	11,94	
9		16,23	5,75	
10		17,67	2,37	
11	0	6,68	12,00	$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ (Punkt E)

Die Analyse der Lösungen und Bodenkörper erfolgte bei den vorstehenden Versuchen nach 3stündigem Schütteln, bis auf Ver-

such 6, bei dem 5 Stunden lang geschüttelt wurde. Die an Trithionat armen Lösungen (Versuch 1—3) waren zur Zeit der Analyse neutral oder verbrauchten höchstens $0,05 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ n-NaOH}$ für 5 cm^3 Lösung zur Neutralisation. In den Versuchen 4—10 entsprach die durch Zersetzung entstandene Azidität $0,1$ — $0,25 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ n-NaOH}$; mit Bariumchlorid gaben diese Lösungen eine schwache Trübung.

Aus den Versuchen ist zu entnehmen, daß Tri-Tetrathionatgemische, wie sie bei präparativen Darstellungen mitunter erhalten werden, durch Verdunsten ihrer Lösungen bei 20° nicht in die Komponenten aufgespalten werden können, wenn die Lösungen etwa 59% $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und 41% $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ enthalten. Nur der über 59% hinausgehende Tetrathionatgehalt oder der über 41% hinausgehende Trithionatgehalt kann in reiner Form abgeschieden werden, natürlich immer vorausgesetzt, daß das Lösungsgleichgewicht beim Eindunsten aufrecht erhalten wird. Bei 0° besitzt das kritische Mischungsverhältnis die Zusammensetzung 64% $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und 36% $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$.

System $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ — $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ — H_2O : Die Ergebnisse der hierhergehörigen Versuche sind in Tabelle 3 und in Fig. 2 verzeichnet.

In allen Versuchen dieser Reihe wurden die Lösungen und Bodenkörper nach 3stündigem Schütteln im Thermostaten analysiert. Die Pentathionatwerte sind also besonders in den ersten Versuchen um 2—3 Einheiten zu niedrig (vgl. S. 129). Die pentathionatreichen Lösungen in den Versuchen 1—3 waren zur Zeit der Analyse vollkommen klar und wiesen nur eine durch einen Tropfen $0,1 \text{ n-NaOH}$ zu beseitigende saure Reaktion auf. Die tetrathionatreichen Lösungen in den Versuchen 9—11 waren ebenfalls klar, außerdem reagierten sie vollständig neutral. In den Versuchen 4 und 8 zeigte sich bereits eine schwache Opaleszenz von abgeschiedenem Schwefel. In den Versuchen 6 und 7 war die Opaleszenz stärker und in Versuch 5

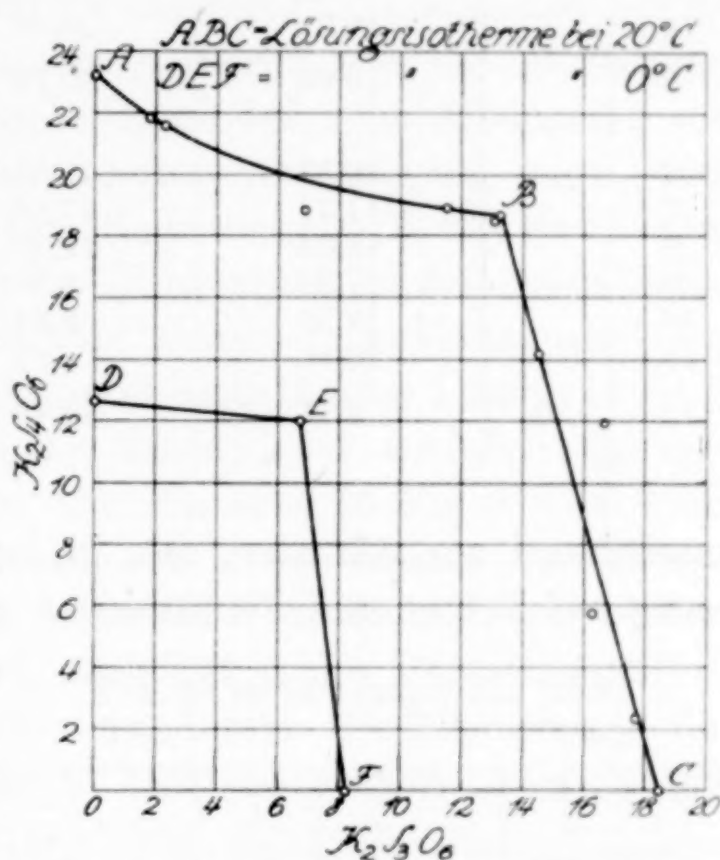
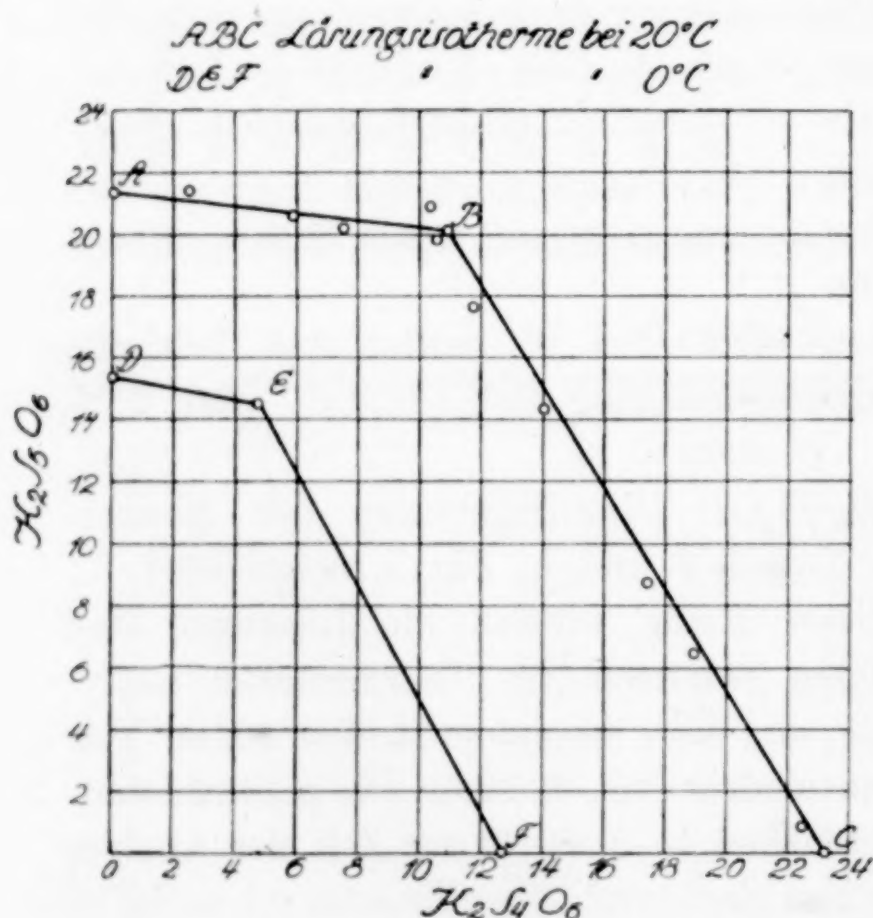


Fig. 1. System $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ — $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ — H_2O

Tabelle 3

Nr.	Temp. ° C	Zusammensetzung der Lösungen in Gewichts-%		Bodenkörper
		$K_2S_4O_6$	$K_2S_5O_6$	
1	20	2,53	21,39	$K_2S_5O_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ (Kurve AB)
2		5,86	20,59	
3		7,53	20,19	
4		10,34	20,86	
5		10,88	20,10	$K_2S_5O_6 \cdot 1,5H_2O + K_2S_4O_6$ (Punkt B)
6		10,53	19,81	
7		11,71	17,62	$K_2S_4O_6$ (Kurve BC)
8		14,03	14,30	
9		17,39	8,70	
10		18,93	6,44	
11		22,46	0,82	
12	0	4,71	14,49	$K_2S_5O_6 \cdot 1,5H_2O + K_2S_4O_6$ (Punkt E)

anscheinend am stärksten, also in jener Lösung, die gleichzeitig in bezug auf Tetra- und Pentathionat gesättigt ist. Die Lösung ent-

Fig. 2. System $K_2S_4O_6$ - $K_2S_5O_6$ - H_2O

hält bei 20° etwa 1,67 Mole Pentathionat auf 1 Mol Tetrathionat. Bei 0° wies die über dem Gemenge von Tetra- und Pentathionat befindliche Lösung (Versuch 12) zur Zeit der Analyse nur eine schwache Opaleszenz auf, immerhin ist die Lösung auch hier bedeutend unbeständiger, als es die Lösungen der reinen Komponenten sind.¹⁾

Bei der Darstellung von Kaliumpentathionat aus der WACKENRODERschen Flüssigkeit²⁾ und auch bei unvorsichtiger

¹⁾ Über die Beständigkeit von Tetra-Pentathionatgemischen vgl. auch A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 43.

²⁾ Vgl. u. a. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. 4, 1, 1. Hälfte, S. 555.

Handhabung der RASCHIG'schen Methode erhält man häufig statt des reinen Pentathionates Gemenge dieses Salzes mit Kaliumtetrathionat. Diese Gemische sind erfahrungsgemäß durch fraktionierte Kristallisation sehr unvollkommen auf reines Pentathionat zu verarbeiten. Dies ist an Hand der Löslichkeitskurve ohne weiteres zu erklären, denn, wie man in Fig. 2 sieht, scheidet sich aus den Lösungsgemischen kein reines Pentathionat mehr ab, wenn auf 1 Gewichtsteil Pentathionat bei 20° nur $\frac{1}{2}$ Gewichtsteil, bei 0° gar nur $\frac{1}{3}$ Gewichtsteil an Tetrathionat vorhanden ist. Mitunter beobachtet man, daß beim Eindunsten von Tetra-Pentathionatlösungen zuerst reines Tetrathionat, dann reines Pentathionat und zum Schluß erst Gemische von Tetra- und Pentathionat kristallisieren.¹⁾ Dieses im Widerspruch zu der Löslichkeitskurve stehende Verhalten ist wohl damit zu erklären, daß das Kaliumpentathionat sehr hartnäckig in übersättigter Lösung bleibt.²⁾ Es wird demnach zunächst mehr Tetrathionat ausfallen als dem Lösungsgleichgewicht entspricht (der Punkt *B* in Fig. 2 wird überschritten), dadurch erhält die Lösung eine in den Bereich *AB* fallende Zusammensetzung und es muß, wenn die Übersättigung aus irgendeinem Grunde aufgehoben wird, zunächst reines Pentathionat kristallisieren, dann aber, wenn die dem Punkt *B* entsprechende Zusammensetzung erreicht ist, fallen die Tetra-Pentathionatgemische aus.

System $K_2S_3O_6$ — $K_2S_5O_6$ — H_2O : Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4 aufgenommen.

Tabelle 4

Nr.	Temp. ° C	Zusammensetzung der Lösungen in Gewichts-%			Bodenkörper
		$K_2S_3O_6$	$K_2S_4O_6$	$K_2S_5O_6$	
1	20	14,99	2,46	2,47	$K_2S_3O_6 + S$
2		14,12	4,37	3,34	
3		14,04	3,74	5,35	
4		10,84	9,98	6,47	
5		10,50	8,72	14,23	$K_2S_3O_6 + K_2S_5O_6 \cdot 1,5 H_2O + S$
6		8,13	8,17	15,81	
7		6,35	7,20	18,08	
8		7,6	2,87	14,70	
	0				$K_2S_3O_6 + K_2S_5O_6 \cdot 1,5 H_2O + S$

Die Analyse der Lösungen und Bodenkörper erfolgte bei den in der Tabelle angeführten Versuchen nach 3stündigem Schütteln im

¹⁾ Vgl. u. a. A. KURTENACKER u. K. BITTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 142 (1925), 124.

²⁾ F. MARTIN u. L. METZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 97.

Thermostaten. In den Versuchen 1—7 waren die Bodenkörper von beigemengtem Schwefel gelb gefärbt, die Lösungen reagierten schwach sauer und trübten sich nach dem Abfiltrieren vom Bodenkörper sehr rasch durch neu gebildeten Schwefel. In Versuch 2 wurde ein Teil der Lösung auch nach 1- und 2stündigem Schütteln analysiert. Nach einer Stunde war der Bodenkörper noch rein weiß, die Lösung enthielt 15,73% $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$, 2,40% $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und 5,31% $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$. Nach 2 Stunden hatte sich der Bodenkörper schon schwach gelb gefärbt, in der Lösung waren 14,23% $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$, 4,03% $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und 3,54% $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$ enthalten. Die Umsetzung in der Lösung besteht also im wesentlichen in einer rasch verlaufenden Zersetzung des Pentathionates, denn die Zunahme des Tetrathionatgehaltes der Lösung entspricht sehr nahe der Abnahme des Pentathionatgehaltes.¹⁾

Die Bildung von Tetrathionat (und Schwefel) ist in jenen Lösungen am größten, die beiläufig gleiche Mengen Tri- und Pentathionat enthalten (Versuche 4, 5).

In dem bei 0° ausgeführten Versuch 8 war der Bodenkörper rein weiß, die Lösung blieb nach dem Filtrieren durch längere Zeit klar.

¹⁾ Vgl. A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, l. c.

Brünn, Deutsche technische Hochschule, Institut für analytische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1932.

Über die „blaue Säure“

Von W. MANCHOT

Experimentell mitbearbeitet von HANS SCHMID

E. BERL¹⁾ hat mit seinen Mitarbeitern SAENGER und WINNACKER in dieser Zeitschrift kürzlich von interessanten Versuchen über die blaue Säure berichtet, welche nach ihm durch direkte Anlagerung von NO an H₂SO₄ entsteht:



Diese Ansicht steht in Widerspruch mit früheren Beobachtungen von mir.²⁾ Ich hatte deshalb an Herrn BERL nach seiner ersten vorläufigen Mitteilung³⁾ bei Gelegenheit mündlich die Frage gerichtet, ob nicht Oxydation von NO durch H₂SO₄ infolge des angewandten sehr hohen NO-Druckes als Ursache der Entstehung von blauer Säure in Betracht komme. In der erwähnten vorläufigen Mitteilung war hierüber nichts gesagt. Herr BERL hat diese Frage in seiner zweiten ausführlichen Publikation eingehend behandelt, aber verneint.

Ich habe mich nun in eigenen Versuchen mit dieser Frage beschäftigt und neuerdings gefunden, daß die blaue Säure nicht durch direkte Anlagerung von NO an H₂SO₄ entsteht, wohl aber, und zwar sehr glatt durch direkte Anlagerung von NO an Nitrosylschwefelsäure. Hieraus ergeben sich neue Gesichtspunkte für die Konstitution dieser schon so viel erörterten Verbindung.

I. Einwirkung von NO auf Schwefelsäure

Bei den Versuchen von BERL und SAENGER wird Schwefelsäure mit NO bei gewöhnlicher Temperatur unter starkem NO-Druck zusammengebracht. Hierbei soll sich NO an H₂SO₄ anlagern. Nebenher entstehen aber SO₂ und NO₂ (bzw. N₂O₃), wie BERL und

¹⁾ E. BERL u. H. SAENGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 113; E. BERL u. K. WINNACKER, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 124.

²⁾ W. MANCHOT, Z. angew. Chemie **25** (1912), 1057; Lieb. Ann. **375** (1910), 315.

³⁾ E. BERL, Z. angew. Chemie **44** (1931), 291.

SAENGER angeben und wir ebenfalls gefunden haben. Man hat also in dem System



Möglichkeiten, die Reaktion von links nach rechts zu verstärken, nämlich einerseits durch Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration und andererseits durch Vermehrung der NO-Konzentration.

1. Verstärkung der SO_3 -Konzentration

Leitete man bei gewöhnlicher Temperatur NO durch 64%iges Oleum, so entwichen sofort Ströme von SO_2 , nachweisbar durch vorgehaltenes, mit Mercuronitrat getränktes Papier, welches sich sofort intensiv schwärzte. Auch mit 26%igem Oleum tritt diese Reaktion noch stark und sofort auf. Mit etwa 8%igem Oleum aber war sie nicht mehr momentan zu beobachten. Nach einstündigem Stehen ließ sich jedoch SO_2 austreiben. Die Oxydation von NO durch Schwefelsäure klingt also mit abnehmendem SO_3 -Gehalt allmählich ab. Mit 100% H_2SO_4 konnten wir sie nicht mehr beobachten, selbst dann nicht, als NO 24 Stunden lang über der Schwefelsäure stehen blieb und erst dann versucht wurde, SO_2 auszutreiben.

2. Verstärkung der NO-Konzentration

Erhöht man die NO-Konzentration, so tritt auch mit 100%iger Schwefelsäure SO_2 auf. Damit sind wir bei BERL's Versuchen mit Schwefelsäure und NO-Druck angelangt. Wir haben eine ganze Anzahl solcher Versuche, darunter solche mit sehr hohem NO-Druck (etwa 250 Atm.) ausgeführt. Hierbei wurde nach dem Vorgang von BERL auf Schwefelsäure NO durch Abkühlung mit flüssigem Stickstoff verflüssigt und das zugeschmolzene Gefäß auf Zimmertemperatur gebracht, wobei die charakteristische Farbe der blauen Säure nach einiger Zeit auftritt. Wenn wir das Gefäß nach einigem Stehen und nach vorheriger Abkühlung wieder öffneten und das Gas durch allmähliches Auftauen des Rohrinhaltes abtrieben, so konnten wir stets sehr merkliche Mengen von SO_2 nachweisen.

Diese Mengen sind nach BERL und SAENGER unbedeutend und auf eine Nebenreaktion zurückzuführen. Die Hauptreaktion geht nach ihnen in der Richtung, daß NO an H_2SO_4 angelagert wird. Es müßten also hiernach Schwefelsäure und NO vor ihrer gegenseitigen Umsetzung miteinander durch diese Anlagerung geschützt werden. Eine Anlagerung von H_2SO_4 an NO müßte aber doch ge-

rade die Vorstufe für diese Umwandlung in NO_2 und SO_2 sein, um so mehr als ja die Produkte dieser Nebenreaktion, eben SO_2 , NO_2 und Wasser, diejenigen Bestandteile sind, aus denen umgekehrt auch die blaue Säure entsteht.

Um diesem Zirkelschluß auszuweichen und dem Gedankengang der genannten Autoren gerecht zu werden, muß man somit annehmen, daß die Rückwirkung der schwefligen Säure auf NO_2 wegen des Mangels an Wasser hier ganz unbedeutend ist, also die schweflige Säure außer Gefecht gesetzt ist. In der Tat zeigen BERL und WINNACKER, daß die reduzierende Wirkung der schwefligen Säure auf in Schwefelsäure gelöstes N_2O_3 bei Wassermangel sehr langsam oder gar nicht geht, und wir wollen diese Versuche gar nicht anzweifeln. Aber gerade dann müßte erst recht das Gleichgewicht im Sinne der Bildung von NO_2 und SO_2 verschoben sein, wenn die rückläufige Reaktion durch das Inaktivwerden des SO_2 wenig in Betracht kommt.

Es kommt aber bei diesen Druckversuchen wie aus dem Folgenden (vgl. II.) ersichtlich, gar nicht so sehr darauf an, daß schweflige Säure entsteht, sondern vor allem darauf, daß NO_2 in Gegenwart von viel NO entsteht. Mit anderen Worten: die blaue Säure entsteht hier gar nicht direkt durch Anlagerung von NO an Schwefelsäure, sondern durch die Einwirkung von NO auf Nitrosylschwefelsäure.

3. Verhalten von NO gegen H_2SO_4 bei sehr niedriger Temperatur

Für die direkte Entstehung der blauen Säure durch Anlagerung von NO an H_2SO_4 führen BERL und SAENGER als besonders wichtig an, daß man schon während der Kondensation von flüssigem NO auf Schwefelsäure die karminrote Farbe beobachten könne, welche, wie ich (l. c.) zuerst gezeigt habe, für die blaue Säure bei niedriger Temperatur so charakteristisch ist. Im Gegensatz dazu haben wir bei unseren Versuchen nach der Arbeitsweise von BERL und SAENGER niemals das Auftreten einer solchen Färbung während der Kondensation des NO beobachtet. Hierbei wird NO im Vakuum unter Abkühlung durch flüssigen Stickstoff auf Schwefelsäure kondensiert. Wir haben außer in dieser Form unsere Versuche auch in der Weise ausgeführt, daß wir Schwefelsäure durch Durchleiten von NO zunächst mit diesem Gas sättigten, allmählich immer weiter abkühlten, aber aufs Sorgfältigste die Luft fernhielten, indem wir von Anfang

an einen absolut sauerstofffreien Stickstoffstrom, bereitet nach KAUTSKY¹⁾ als Triebmittel während der Kondensation des NO fortwährend durch das Gefäß hindurch schickten. Auch bei dieser Versuchsanordnung, die wir vielfach benutzt haben, haben wir niemals das Auftreten einer Rotfärbung beobachtet.

Dagegen konnten wir jedesmal das Auftreten einer Rotfärbung sogleich beobachten, wenn wir eine Spur von Luft Zutreten ließen, wie es eben der früher von mir angegebenen Empfindlichkeit des Nachweises der blauen Säure durch starke Abkühlung entspricht. Ergebnis: Die blaue Säure bildet sich nicht durch direkte Anlagerung von NO an H_2SO_4 , auch nicht bei extrem niedrigen Temperaturen.

Dieses habe ich übrigens schon früher²⁾ und auch für sehr niedrige Temperaturen festgestellt, als RASCHIG angab, die blaue Säure entstehe durch Einleiten von NO in Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar unter rötlicher Färbung der Schwefelsäure, was aber auf Eisengehalt der Schwefelsäure zurückgeführt wurde. Dies ist in neuerer Zeit von HANTZSCH³⁾ bestätigt worden, welcher Beobachtungen von R. SPERLING anführt, nach welchen beim Einleiten von NO in Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Mischung optisch leer bleibt, also keine Verbindung entsteht.

Wenn aber überhaupt die blaue Säure aus NO und H_2SO_4 entstünde, müßte sie, da sie bei gewöhnlicher Temperatur erhältlich ist, auch schon beim Durchleiten, wenn nicht bei gewöhnlicher Temperatur, so doch wenigstens bei etwa -80° zu beobachten sein, wo die Farbumwandlung von Blau in Rot deutlich und empfindlich ist — wenn sie, wie BERL und SAENGER meinen, schon bei der Temperatur von flüssiger Luft sich sogleich bilden würde.

4. Nachträgliche Entfärbung der blauen Säure im Druckversuch

Die indirekte Entstehung der blauen Säure als Folge der Oxydation von NO durch H_2SO_4 zu Nitrosylschwefelsäure und die Reaktion der letzteren mit NO erklärt eine merkwürdige und sonst unverständliche Beobachtung, welche BERL und SAENGER erwähnen und die

¹⁾ H. KAUTSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 342.

²⁾ W. MANCHOT, Z. angew. Chemie **23** (1910), 2113 **25** (1912), 1055.

³⁾ A. HANTZSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 334.

wir bestätigen können. Wenn man nämlich bei den Druckversuchen das auf Zimmertemperatur erwärmte Rohr mit Schwefelsäure und NO stehen läßt, so entfärbt die Flüssigkeit sich in ihrem unteren Teil mehr und mehr und schließlich bleibt nur ein blauvioletter Ring an der Oberfläche zurück. Nach unseren Beobachtungen erscheint die Flüssigkeit dabei nicht ganz farblos, sondern leicht gelblich, wie es Lösungen von N_2O_3 oder NO_2 in Schwefelsäure eigen ist. Nach HANTZSCH und BERGER¹⁾ werden schwefelsaure Lösungen von N_2O_3 und N_2O_4 mit zunehmender Konzentration dieser Oxyde immer deutlicher gelb, während verdünnte Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure farblos sind. Um gänzlich zu vernachlässigende Mengen (vgl. I, 2) von NO_2 handelt es sich hier somit nicht. Bringt man die unteren Teile der Flüssigkeit durch Bewegen wieder mit dem überstehenden NO in Berührung, so tritt die blaue Farbe rasch wieder auf.

Es ist nicht zu verstehen, warum das an Schwefelsäure bereits angelagerte NO aus der mit NO gesättigten Flüssigkeit entweichen sollte, während die Flüssigkeit unter dem hohen NO-Druck steht. Also muß in der Flüssigkeit ein NO verzehrender Prozeß auftreten, eben die Oxydation von NO durch Schwefelsäure zu NO_2 . Durch diesen wird das an die Nitrosylschwefelsäure angelagerte NO weggenommen und es bleibt Nitrosylschwefelsäure zurück, während die blaue Farbe an der Oberfläche stehen bleibt, wo Berührung mit NO immer stattfindet. Dementsprechend wird die ganze Flüssigkeit wieder blau, wenn die Nitrosylschwefelsäure enthaltende, entbläute Flüssigkeit aufs neue durch Umschütteln mit NO in Berührung kommt.

5. Formulierung der blauen Säure als SO_5NH_2

Im Zusammenhang mit dieser Feststellung, daß die blaue Säure nicht durch Anlagerung von NO an Schwefelsäure entsteht, ist darauf hinzuweisen, daß die Bruttoformel der blauen Säure SO_5NH_2 , welche BERL, SAENGER und WINNACKER benutzen, niemals ausreichend begründet worden ist. Sie rührt, soviel ich weiß, von RASCHIG her, welcher sie daraus herleiten wollte, daß Kupfersulfat in konzentrierter Schwefelsäure gelöst 1 Mol NO addiert unter intensiver Blaufärbung der vorher farblosen Flüssigkeit. Ich habe aber schon früher (l. c.) ausführlich darauf hingewiesen, daß diese Herleitung der Formel SO_5NH_2 ganz unsicher ist, weil die genannte Kupfer-NO-Verbindung mit der blauen Säure gar nichts

¹⁾ A. HANTZSCH u. K. BERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 328.

zu tun hat und sich in Gegenwart von blauer Säure nur deshalb bildet, weil die blaue Säure durch ihren Zerfall das erforderliche NO liefert. Das genannte Kupfersalz ist nicht das Kupfersalz der blauen Säure, sondern eine komplexe Verbindung. HANTZSCH (l. c.) weist neuerdings ganz besonders darauf hin, daß ein Kupfersalz in diesem stark sauren Medium überhaupt nicht bestehen kann, sondern von überschüssiger starker Säure wie alle Salze völlig zersetzt werden müßte.

Auch der Vorgang beim Zerfall der blauen Säure ist durchaus nicht einwandfrei festgelegt. Festgelegt ist er nur zum Teil, nämlich dahin, daß NO abgespalten wird; aber nicht festgelegt ist, daß bei dem Zerfall nur Schwefelsäure hinterbleibt und nicht etwa Nitrosylschwefelsäure (Lösung von N_2O_3 in Schwefelsäure).

II. Einwirkung von Stickoxyd auf Nitrosylschwefelsäure

Unsere in Kapitel I, 3 erwähnte Beobachtung, daß blaue Säure schon bei sehr niedriger Temperatur entsteht, wenn man absichtlich Luft zuläßt, veranlaßte uns die Bildung der blauen Säure aus N_2O_3 , NO und Schwefelsäure in der folgenden Weise zu studieren:

Es wurde über 96,4%iger Schwefelsäure NO in einem luftfreien Stickstoffstrom verflüssigt. Darauf ließ man etwas Luft einströmen, bis sich an den Wänden des Gefäßes über der Schwefelsäure blaues N_2O_3 reichlich gebildet hatte. Durch entsprechendes Auftauen ließ man letzteres herablaufen und konnte wahrnehmen, daß überall da, wo die blauen Flüssigkeitsstreifen von N_2O_3 mit NO und Schwefelsäure in Berührung kamen, Rötung sich zeigte. Hieraus folgt, daß durch Einwirkung von NO auf N_2O_3 in Schwefelsäure die blaue Säure schon bei extrem niedriger Temperatur sehr glatt entsteht.

Wir haben diesen Versuch mit fertig bereitetem N_2O_3 wiederholt, welches aus Natriumnitrit mit Schwefelsäure entwickelt und von einem NO-Strom in die durch Aceton-Kohlensäure gekühlte Schwefelsäure (99,4%) eingeführt wurde. Wiederum wurde beobachtet, daß überall da, wo die blauen Streifen von flüssigem N_2O_3 mit der NO-haltigen Schwefelsäure zusammentrafen, eine rote Zone sich bildete, welche die Entstehung von blauer Säure anzeigt.

Die niedrige Temperatur bei diesen Versuchen macht es von vornherein wahrscheinlich, daß es sich um eine Addition von NO handelt, nicht um eine Reduktionswirkung des letzteren, weil ja eigentliche chemische Umwandlungen bei so niedrigen Temperaturen selten sind.

Da das Hantieren mit so niedrigen Temperaturen unbequem ist, weil die Schwefelsäure rasch erstarrt, wurden Versuche gleicher Art bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt. Eine sehr glatte Entstehung von blauer Säure beobachtete man bei folgendem Verfahren: 2 g trockenes Natriumnitrit wurden unter Umschwenken in 20 cm³ 99,4%ige Schwefelsäure eingetragen. Hierauf wurde die Luft mit Wasserstoff verdrängt, NO eingeleitet und sehr kräftig geschüttelt. Schon nach 1½ Minuten war die Farbe der blauen Säure deutlich zu erkennen, welche in wenigen Minuten weiteren Schüttelns ganz intensiv blau wurde. Beim Eintauchen in Aceton-Kohlensäure, noch schneller beim Eintauchen in flüssige Luft zeigte sich die massenweise Entstehung der blauen Säure in eindrucksvollster Weise durch intensive Rötung. Diese rasche und reichliche Bildung der blauen Säure bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck steht in überraschendem Gegensatz zu der umständlichen Erzeugung aus Schwefelsäure unter einem NO-Druck von vielen Atmosphären. Sie zeigt zusammengehalten mit der Entstehung der blauen Säure bei extrem niedrigen Temperaturen, daß es sich nicht um eine Reduktionswirkung des NO, sondern um eine direkte Anlagerung desselben an Nitrosylschwefelsäure handelt.

Dies wird durch die folgende wichtige Beobachtung bestätigt: Leitet man durch die in dem vorstehenden Versuch bei gewöhnlicher Temperatur aus Schwefelsäure, Nitrit und NO erhaltene intensiv blaue Lösung einen lebhaften Strom von Wasserstoff oder Stickstoff, so wird die Lösung fast ebenso rasch entfärbt, wie sie sich bildet. Durch abermaliges Einleiten von NO kann man die blaue Farbe wieder herstellen und durch erneutes Einleiten von Wasserstoff entfärben. Dieses Spiel läßt sich beliebig oft wiederholen.

Hieraus folgt, daß bei der Einwirkung von NO auf Nitrosylschwefelsäure die blaue Säure in umkehrbarer Reaktion entsteht:



Die gleichen Beobachtungen wurden gemacht, wenn man N₂O₃ an Stelle von Natriumnitrit bei gewöhnlicher Temperatur durch einen NO-Strom in Schwefelsäure (3,6% Oleum) einführte, und zwar sowohl, wenn man das N₂O₃ vorher mit blauer Farbe kondensiert hatte, als auch wenn es direkt in die Schwefelsäure eingeführt war.

Hierdurch wird die von mir 1910 gemachte Feststellung bestätigt, nach welcher die blaue Säure ein zwischen NO und N₂O₃ liegendes, in Verbindung mit Schwefelsäure auftretendes Oxyd sein

muß. BERL und WINNACKER erwähnen, daß die Entstehung von blauer Säure aus NO und Nitrosylschwefelsäure schon 1879 von LUNGE beobachtet worden sei (diese Angabe ist an der von ihnen zitierten Stelle nicht zu finden). Sie bestätigen zugleich Versuche von BERL und JURISSEN (Dissertation 1912), daß, wenn Stickoxyd in 97%ige Schwefelsäure eingeleitet wird, welche 0,2 Mol SO_5NH im Liter enthält, nach einer Reaktionsdauer von etwa einer Stunde eine violette Färbung entsteht. Diese Färbung bleibt nach BERL und WINNACKER aus, wenn man den gleichen Versuch mit 100%iger Schwefelsäure oder 15%igem Oleum ausführt. Sie entsteht hierbei sogar nicht einmal spurenweise, wie sie durch Abkühlung mit flüssiger Luft festgestellt haben. Die genannten Forscher halten diese Feststellung für bedeutsam genug, um daraus zu schließen, daß die beim Einleiten von NO in Nitrose entstehende Violettfärbung mit der von der Einwirkung des Stickoxydes auf Schwefelsäure herührenden Bildung der blauen Säure in keinem ursächlichen Zusammenhang stehe.

Wir haben aber die Entstehung der blauen Säure beim Einleiten von NO in eine Lösung von NaNO_2 in Schwefelsäure beobachtet außer bei 96,4% und 99,4% H_2SO_4 auch bei 3,6% Oleum, ferner bei 9% Oleum sowie bei 14% Oleum, und zwar in etwa der gleichen Intensität und Zeit wie bei den oben beschriebenen Versuchen (nach etwa 1—2 Minuten). Natürlich wird bei diesen der Einfachheit wegen mit NaNO_2 ausgeführten Versuchen der SO_3 -Gehalt durch das nach $2\text{HNO}_2 = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ gebildete Wasser etwas herabgedrückt. Mit 20%igem Oleum trat jedoch merkliche Abschwächung ein und wir haben daher den Eindruck, daß zunehmende SO_3 -Konzentration dem Auftreten der blauen Säure hinderlich ist.

Diese hemmende Wirkung des SO_3 kann man sich vielleicht in folgender Weise vorstellen. Strukturformulierungen wären verfrüht. SO_3 bildet mit N_2O_3 bekanntlich die Verbindung $2\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$. Die Bildung dieser stabilen Verbindung dürfte die Ursache sein, weshalb die blaue Säure in höherprozentigem Oleum nicht oder langsamer auftritt, indem dann das gelöste N_2O_3 durch die Bindung an SO_3 festgelegt ist und nicht mit NO reagiert. Dagegen tritt blaue Säure wieder auf, wenn man das N_2O_3 gegenüber dem SO_3 genügend vermehrt.

Bringt man die Verbindung $2\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ mit Wasser zusammen, so zersetzt sie sich sogleich unter Entwicklung brauner Dämpfe. Ferner wird Nitrose mit zunehmendem Wassergehalt unstabiler.

Auch in der Nitrosylschwefelsäure SO_5NH oder $(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, also dem Hydrat der Verbindung $(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ kann somit durch die Gegenwart des Wassers die feste Bindung des N_2O_3 vermindert sein. Dadurch bekommt N_2O_3 die Fähigkeit noch NO zu addieren, während bei dem wasserfreien Gebilde $(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ diese Fähigkeit nicht vorhanden oder geringer ist.

III. Einwirkung von NO auf NO_2 in Schwefelsäure

Da es für die Entstehung der blauen Säure auf das Verhältnis von NO zu Nitrosylschwefelsäure ankommt, ist die Entstehung der blauen Säure durch Einwirkung von NO auf in Schwefelsäure gelöstes NO_2 nicht ohne weiteres zu erwarten. Wir haben aus Bleinitrat dargestelltes NO_2 in 3%iges Oleum eingeleitet unter starkem Umschütteln und zwar in großer Menge, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbte. Leitet man in diese Flüssigkeit NO ein, so wurde, nicht wie bei Benutzung von Nitrosylschwefelsäure, eine sehr rasche Bildung von blauer Säure beobachtet, sondern im Gegenteil, ihre Bildung blieb aus, und zwar während viel längerer Zeit als mit Nitrosylschwefelsäure bis zur Färbung erforderlich ist. Gab man von dieser Flüssigkeit eine Probe zu blauer Säure, so wurde letztere sofort entfärbt. Verdünnte man aber einen kleinen Teil dieser NO_2 -Schwefelsäurelösung mit Schwefelsäure der gleichen Konzentration (3% Oleum), so konnte nach kurzem Schütteln mit NO die blaue Farbe wieder beobachtet werden. Man sieht, es kommt darauf an, daß NO überwiegt, und zwar muß das Verhältnis zwischen NO und NO_2 größer als ein NO auf ein NO_2 werden.

IV. Entstehung von blauer Säure durch Reduktion von Nitrose

Die so häufig beobachtete Entstehung der blauen Säure bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Nitrose ist jetzt so zu verstehen, daß das von der Nitrosylschwefelsäure durch ihre Reduktion gelieferte NO sich mit dem noch nicht reduzierten Teil der Nitrosylschwefelsäure verbindet und die Blaufärbung so lange auftritt, als noch genügend NO und Nitrosylschwefelsäure gleichzeitig zugegen sind. Entsprechend der Formulierung



kommt es hierbei sowohl auf die Konzentration der Nitrosylschwefelsäure wie des Stickoxydes an.

Die Bedeutung des Wassers für die Entstehung der blauen Säure wird jetzt deutlicher. Seine Rolle dürfte hauptsächlich darin

bestehen, daß es die Reduktionswirkung von SO_2 und vielleicht auch anderer Mittel begünstigt, wie BERL und WINNACKER für SO_2 mit Recht demonstrieren. Dagegen ist es unwahrscheinlich, daß H_2O auch in die blaue Säure selbst mit eintritt, weil diese sogar in SO_3 -haltigem Medium aus NO und Nitrosylschwefelsäure entsteht. Für diese Art der Entstehung ist Wasser nicht nötig; denn es handelt sich hier nicht um eine Reduktionswirkung von NO , sondern um Addition.

V. Chemische Formel der blauen Säure

Die vorstehenden Versuche liefern einen neuen Beweis dafür, daß die NO -Verbindungen von FeSO_4 und CuSO_4 in Schwefelsäure nicht Derivate der blauen Säure sind. Denn letztere benötigt außer NO noch N_2O_3 , erstere aber nicht.

Schließlich sieht man jetzt klar, welche Bewandtnis es mit der viel benutzten Formel SO_5NH_2 der blauen Säure als Nitrosisulfosäure (RASCHIG) oder Sulfonitronsäure (LUNGE und BERL) hat. Denn eine Formel, welche wie SO_5NH_2 nach Abzug von NO nur H_2SO_4 hinterläßt, ist nicht möglich, weil — wie unsere Versuche zeigen — einerseits aus $\text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$ die blaue Säure nicht entsteht und weil andererseits die blaue Säure nach Abspaltung von NO nicht H_2SO_4 , sondern Nitrosylschwefelsäure hinterläßt.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1932.

Reziproke Reaktionen und gemischte Halogenide unter Elementen der mittleren Gruppen des periodischen Systems

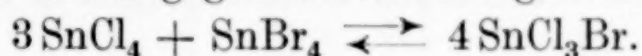
Von M. G. RAEDER

Mit 15 Figuren im Text

Eines der Resultate einer früher veröffentlichten Dissertation¹⁾ war der Nachweis leicht verschiebbarer reziproker Umsetzungen vom Typus



und der reversiblen Bildung gemischter Halogenide etwa vom Typus



Später hat TRUMPY²⁾ im hiesigen physikalischen Institut durch einige schöne Ramanuntersuchungen diese Resultate vollauf bestätigt. Da meine Dissertation ein bedeutendes Tatsachenmaterial zur Kenntnis dieser eigenartigen Stoffgruppe enthält, habe ich es für berechtigt gefunden, einige der Resultate meiner Untersuchungen in gekürzter Form einem größeren Leserkreis vorzulegen, und zwar um so mehr, weil die Hinweise TRUMPY's auf meine Arbeit so knapp und in ihrer sprachlichen Form so unklar erscheinen, daß sie meinen Beobachtungen und Schlußfolgerungen keineswegs gerecht werden, vielmehr beim Leser den Eindruck hinterlassen müssen, die chemischen Umsetzungen der bezüglichen Halogenidsysteme seien erst durch die Ramanuntersuchungen TRUMPY's klargelegt worden. Es sei deshalb auch besonders betont, daß sämtliche in der Folge erscheinenden Schlüsse schon in meiner Dissertation zu finden sind.

Die kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen wurden nach dem BECKMANN'schen Verfahren ausgeführt. Die benutzten Präparate waren teils eigener Herstellung, teils käufliche Ware; sie wurden unter Feuchtigkeitsabschluß rektifiziert bzw. sublimiert. Da die in der Literatur vorliegenden kryoskopischen und ebullioskopischen Konstanten zum Teil untereinander wenig übereinstimmen, wurden sie unter den gegebenen Versuchsbedingungen an den vorliegenden Substanzen neu bestimmt.

¹⁾ M. G. RAEDER, Det Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Skrifter, 1929, Nr. 3 S. 1—118.

²⁾ B. TRUMPY, Z. Physik 66 (1930), 790; 68 (1931), 675; Det Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Forhandlinger 4 (1931), Nr. 29, S. 102.

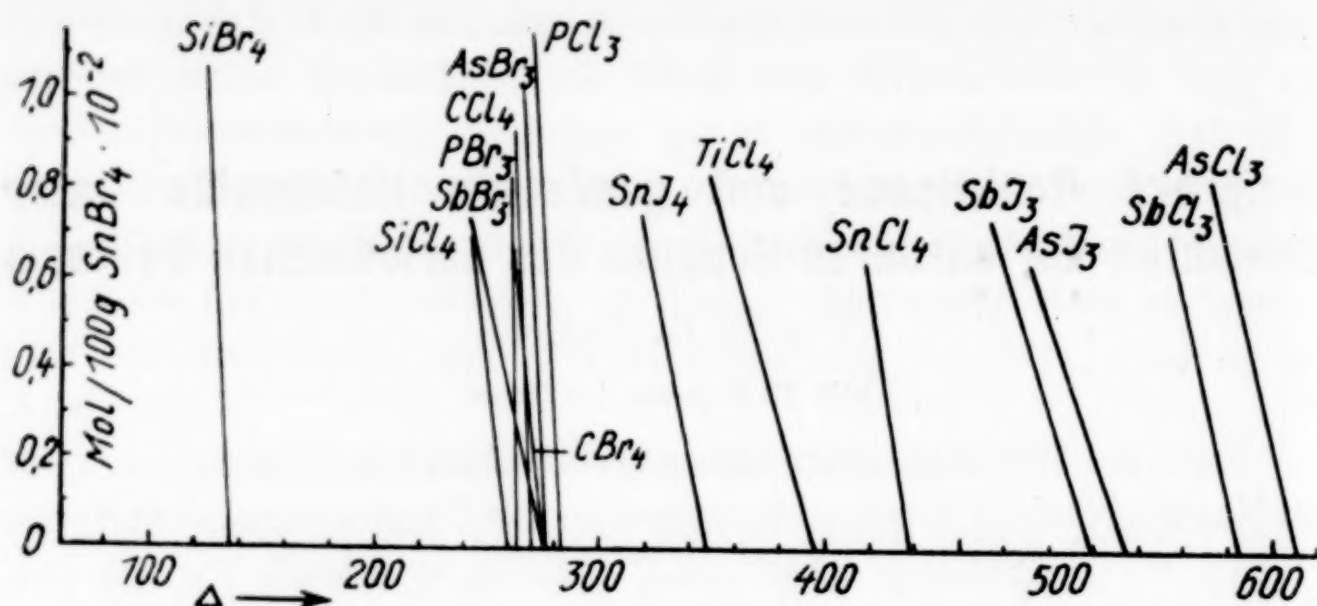


Fig. 1. Molekulare Gefrierpunktserniedrigungen in Zinntetrabromid

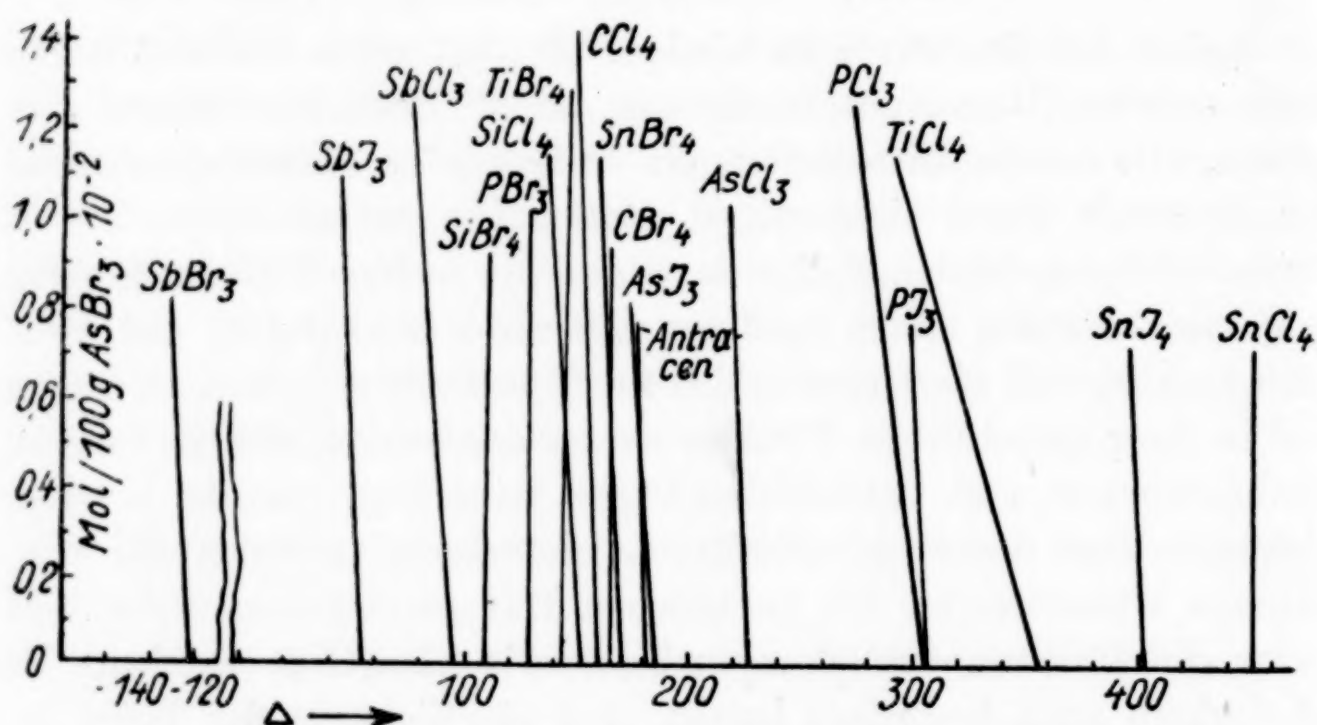


Fig. 2. Molekulare Gefrierpunktserniedrigungen in Arsentribromid

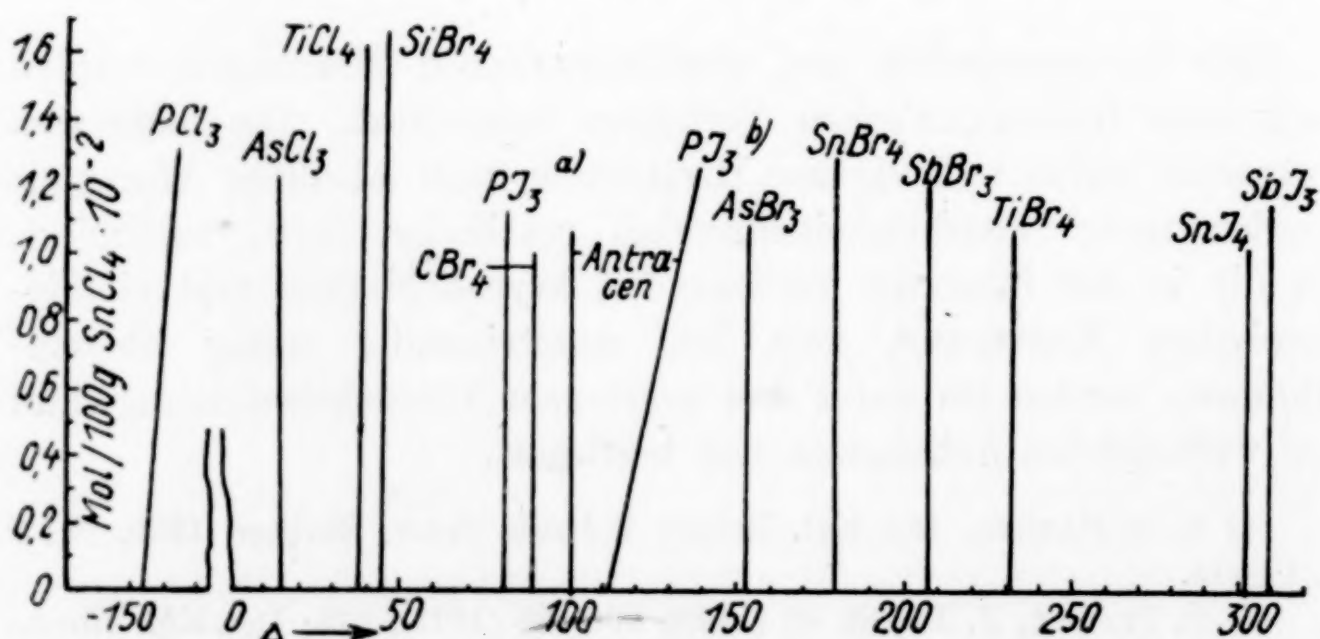


Fig. 3. Molekulare Siedepunktserhöhungen in Zinntetrachlorid

Da das große Zahlenmaterial der Untersuchung schon in der Originalarbeit zugänglich ist, wird hier auf die Wiedergabe der experimentellen Zahlenwerte verzichtet und die gefundenen molekularen, kryoskopischen und ebullioskopischen „Konstanten“ nur in Kurvenform wiedergegeben (vgl. Fig. 1—8 S. 146—148).

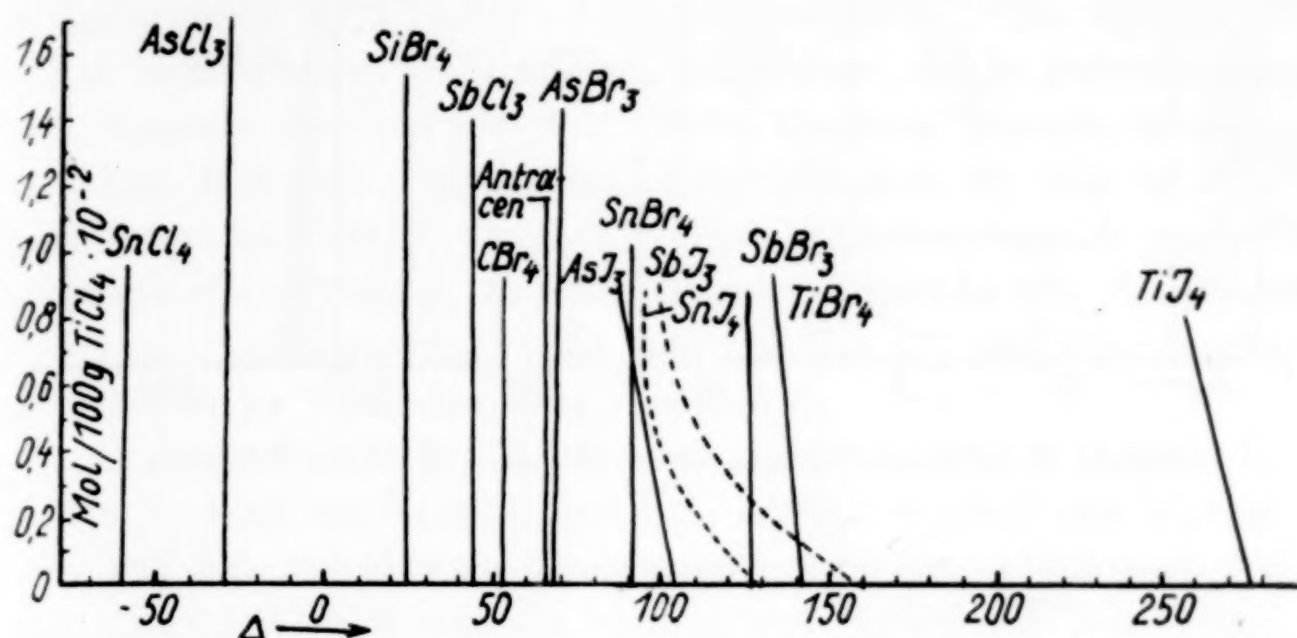


Fig. 4. Molekulare Siedepunktserhöhungen in Titan-tetrachlorid

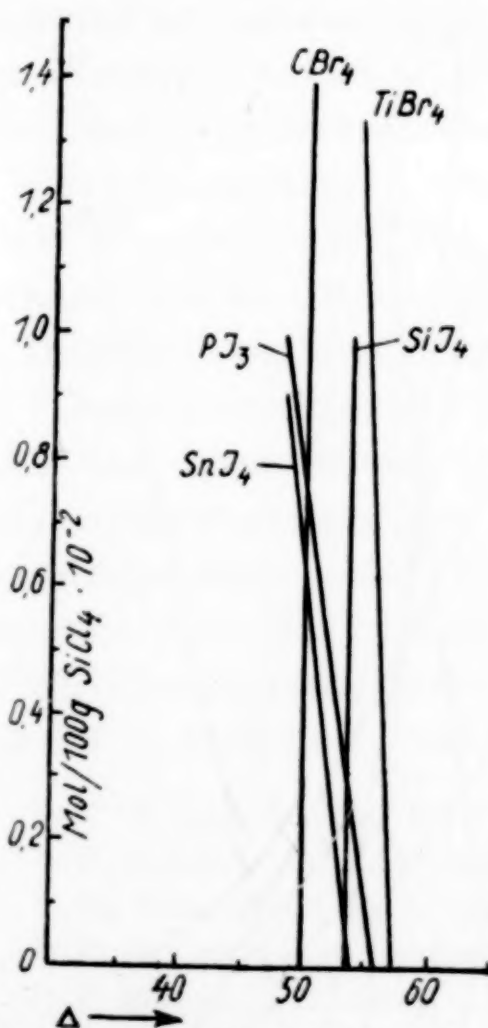


Fig. 5. Molekulare Siedepunktserhöhungen in Siliciumtetrachlorid

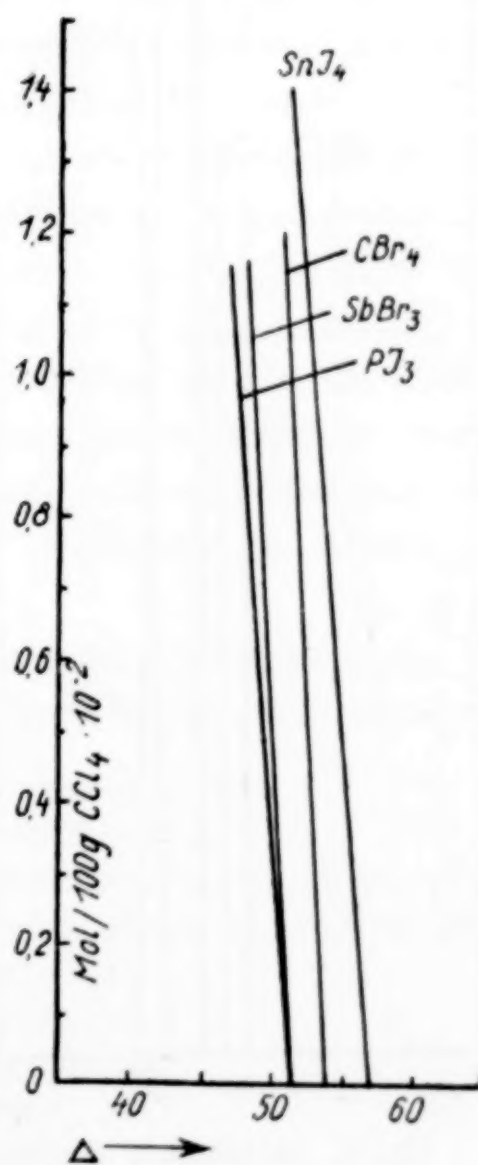
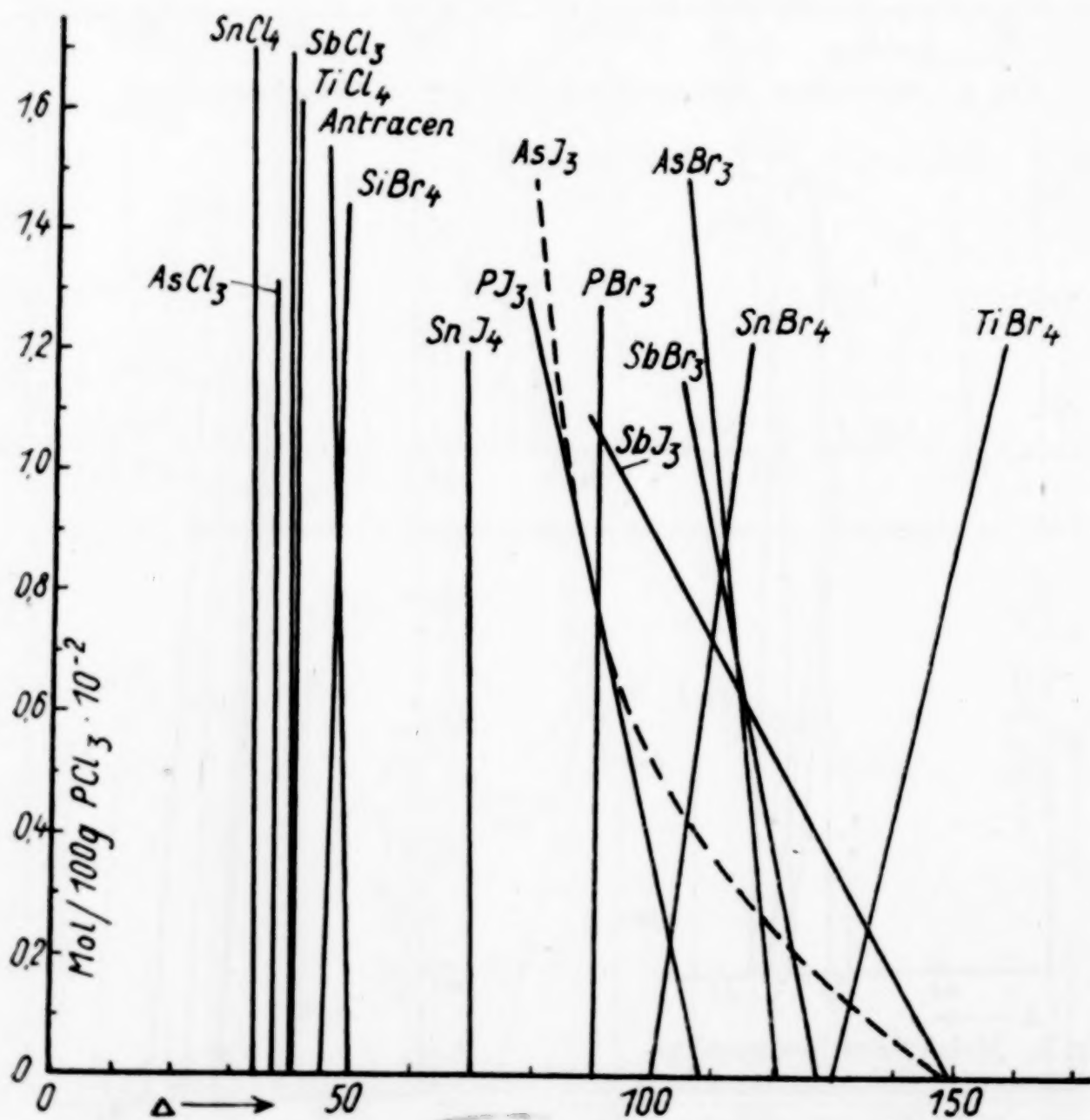
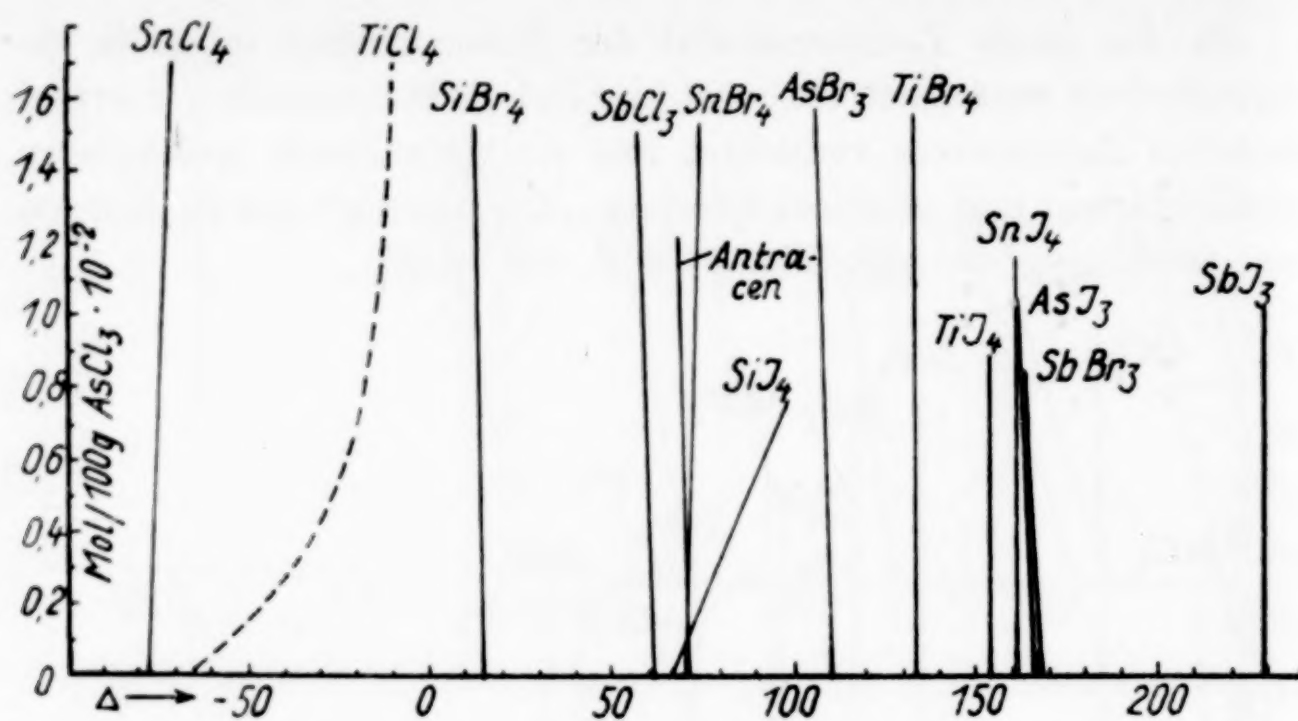


Fig. 6. Molekulare Siedepunktserhöhungen in Kohlenstofftetrachlorid



Die osmotischen Konstanten

Zinntetrabromid. In der Literatur liegen recht divergierende Angaben über die kryoskopische Konstante des Zinntetrabromids vor. **RAOULT**¹⁾ gibt $\Delta = 243$, **GARELLI**²⁾ $\Delta = 280$, **TOLLOCZKO**³⁾ $\Delta = 305$ an, während sich aus der von **BERTHELOT** angegebenen Schmelzwärme (7,07 cal/g) $\Delta = 259$ berechnet. Die älteren Angaben beziehen sich wohl auf ungenügend gereinigte Substanzen; so gibt **RAOULT** als Schmelzpunkt $26,4^{\circ}$, **GARELLI** dagegen $29,45^{\circ}$ an. Das hier benutzte Präparat erstarrte zwischen 29 und $29,5^{\circ}$ und destillierte bei $206,5^{\circ}$ über. Die dem Zinntetrabromid gegenüber als chemisch indifferent zu betrachtenden Bromide von Kohlenstoff, Arsen und Antimon ergaben die Δ -Werte 275, 277 und 276 (graphisch auf unendliche Verdünnung extrapoliert).

Arsentribromid. **TOLLOCZKO** gibt als kryoskopische Konstante $\Delta = 206$ an, **GARELLI** und **BASSANI**⁴⁾ $\Delta = 194,2$ und **WALDEN**⁵⁾ $\Delta = 189$ als Mittel von Einzelwerten zwischen 178,3 und 196,2. Der höchste Wert **WALDEN**'s bezieht sich jedoch auf Arsentrijodidlösungen, und da Arsentrijodid dem Tribromid gegenüber als nicht indifferent zu betrachten ist (vgl. unten), reduziert sich der Mittelwert **WALDEN**s auf $\Delta = 186,6$. Hier ergab Anthracen $\Delta = 182$ in recht guter Übereinstimmung mit den Angaben **WALDEN**'s.

Zinntetrachlorid. **BECKMANN**⁶⁾ gibt als ebullioskopische Konstante $\Delta = 94,3$ an. Aus der von **ANDREWS** angegebenen Verdampfungswärme (30,5 cal/g) berechnet sich $\Delta = 97,3$. Hier wurde für unendlich verdünnte Anthracenlösung $\Delta = 102$ gefunden.

Titantetrachlorid. Titantetrachlorid ist bisher als Lösungsmittel bei osmotischen Untersuchungen nicht benutzt worden. Anthracenlösungen ergaben direkt $\Delta = 66$, während sich aus Siedepunktsänderungen beim Sieden unter wechselndem Druck (mit Manostat) $\Delta = 67,8$ berechnet.

Siliciumtetrachlorid. **CUETO**⁷⁾ gibt als ebullioskopische Konstante $\Delta = 48,62$ an. **OGIER**⁸⁾ und **WINTGEN**⁹⁾ geben als molekulare

¹⁾ F. M. **RAOULT**, Sur les progrès de la cryoscopie, 1889.

²⁾ F. **GARELLI**, Atti R. Accad. Lincei 7 (1898), 27.

³⁾ St. **TOLLOCZKO**, Bull. de l'Acad. des Sciences Cracovie, Janv. 1901.

⁴⁾ F. **GARELLI** u. V. **BASSANI**, Atti R. Accad. Lincei 10, 1 (1901), 255.

⁵⁾ P. **WALDEN**, Z. anorg. Chem. 29 (1902), 371.

⁶⁾ E. **BECKMANN**, Z. anorg. Chem. 51 (1906), 96.

⁷⁾ J. M. **CUETO**, Quimica e Industria 3 (1926), 85.

⁸⁾ J. **OGIER**, Ann. chim. phys. (5) 20 (1880), 51.

⁹⁾ R. **WINTGEN**, Ber. 52 (1919), 724.

Verdampfungswärme $\lambda = 6300$ bzw. $\lambda = 6772$ an, woraus sich die ebullioskopische Konstante zu $\Delta = 58,7$ bzw. $\Delta = 54,2$ berechnet. Hier wurde die ebullioskopische Konstante zu im Mittel $\Delta = 55$ direkt bestimmt, während sich aus der mit Manostat bestimmten Druckabhängigkeit des Siedepunktes $\Delta = 53,4$ berechnen ließ.

Kohlenstofftetrachlorid. BECKMANN¹⁾ gibt als ebullioskopische Konstante $\Delta = 48,8$ an, CARROLL, ROLLEFSON und MATHEWS²⁾ geben $\Delta = 46,8$. Aus der Verdampfungswärme 46,4 cal/g (LANDOLT-BÖRNSTEIN) berechnet sich $\Delta = 52,5$. Hier ergaben die ebullioskopischen Messungen als Mittelwert $\Delta = 53$. Die scheinbar schlechte Übereinstimmung mit dem Resultat BECKMANN's verbessert sich, wenn man das letztere, das sich direkt auf recht große Konzentrationen bezieht, graphisch auf unendliche Verdünnung umrechnet, dann ergibt sich nach BECKMANN $\Delta = 50,5$. Um so mehr gilt dasselbe bei dem sehr niedrigen Δ -Wert CARROLL's und Mitarbeiters, der sich auf Konzentrationen bezieht, die den hier benutzten um eine Zehnerpotenz übersteigen.

Arsenrichlorid. Nach BECKMANN³⁾ ist die ebullioskopische Konstante des Arsenrichlorids $\Delta = 72,5$. An Anthracenlösungen wurde hier $\Delta = 71$ gefunden.

Phosphorrichlorid. Nach BECKMANN³⁾ ist die ebullioskopische Konstante des Phosphorrichlorids $\Delta = 46,6$. Aus der Verdampfungswärme 51,42 cal/g (ANDREWS) berechnet sich $\Delta = 47,1$ (Siedepunkt 76° vorausgesetzt). Hier ergaben Anthracenlösungen bei unendlicher Verdünnung $\Delta = 50$. Der Δ -Wert BECKMANN's ist als zu niedrig zu betrachten; er fußt auf nur zwei gemessenen Werten, 46,8 und 47,0, die offenbar unzuverlässig sind, indem sie mit steigender Konzentration ansteigen.

Osmotische Anomalien

Aus den Fig. 1—8 ist ersichtlich, daß die meisten gegenseitigen Halogenidlösungen von dem idealen osmotischen Zustand mehr oder weniger abweichen. Die osmotischen Anomalien sind verschieden gerichtet, indem Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen in einigen Fällen zu klein, öfter aber zu groß ausfallen. Die zu niedrigen osmotischen Effekte sind in den meisten Fällen durch

¹⁾ E. BECKMANN, Z. phys. Chem. 58 (1907), 543.

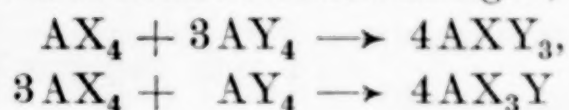
²⁾ B. H. CARROLL, G. K. ROLLEFSON u. J. H. MATHEWS, Journ. Am. chem. Soc. 47 (1925), 1791.

³⁾ E. BECKMANN, Z. anorg. Chem. 51 (1906), 96.

Mitkristallisieren bzw. Mitverdampfen der gelösten Substanz zu erklären. Von größerem Interesse sind die zu großen osmotischen Effekte.

Zu große osmotische Effekte sind zu erwarten bei Auftreten von:

- a) Additionsverbindungen ohne Änderung der Zahl der gelösten Moleküle — doch nur bei größerer Konzentration des gelösten Stoffes,
- b) reziproken Substitutionsverbindungen, wie z. B.



oder



- c) Dissoziationsreaktionen.

Unter den bei diesen Versuchen herrschenden Bedingungen — kleine Konzentrationen der gelösten Substanzen — ist Gruppe a) ausgeschlossen. Ebenso ist Gruppe c) ohne Belang, da die benutzten Halogenide selbst nicht oder nur in unbedeutendem Maße der elektrolytischen Dissoziation unterliegen, andererseits als wenig polare Stoffe als Lösungsmittel keine oder unbedeutende dissoziierende Wirkung üben. (Eine Ausnahme bildet zum Teil Antimontrichlorid.)

Als Ursache zu großer osmotischer Effekte bleibt dann Gruppe b) — Halogenaustauschreaktionen.

Reaktionsverhältnisse der Halogenide

1. Gemischte Halogenide

Die großen osmotischen Anomalien, die bei Lösungen von SnBr_4 in SnCl_4 , AsJ_3 in AsCl_3 , PJ_3 in PCl_3 usw. auftreten, können, wie erwähnt, nur durch Annahme einer Bildung gemischter Halogenide, wie SnCl_2Br_2 , AsJCl_2 usw. erklärt werden. Die Substitutionstendenz ist bei jedem Element zwischen Jodid und Chlorid am größten, dann zwischen Bromid und Chlorid, zwischen Jodid und Bromid am kleinsten. So gibt AsJ_3 in AsBr_3 einen beinahe normalen osmotischen Effekt, AsCl_3 in AsBr_3 gibt einen 1,54-normalen und AsJ_3 in AsCl_3 gibt einen 2,33-normalen Effekt (das erste System kryoskopisch bei 30°C , die beiden letzten ebullioskopisch bei 130°C).

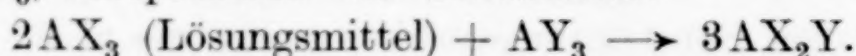
Als Maß der Substitutionstendenz mag folgender Ausdruck dienen:

$$\frac{\Delta - \Delta_0}{\Delta_{\text{max.}} - \Delta_0},$$

worin Δ = der gemessene osmotische Effekt des Lösungssystems,
 Δ_0 = der normale osmotische Effekt des Lösungsmittels,

$\Delta_{\max.}$ = der maximale osmotische Effekt des Systems bei vollständiger Substitution.

$\Delta_{\max.}$ ist somit bei einem System vierwertiger Halogenide gleich $4\Delta_0$, der Substitution $3AX_4$ (Lösungsmittel) + $AY_4 \rightarrow 4AX_3Y$ entsprechend. Bei einem System dreiwertiger Halogenide ist $\Delta_{\max.} = 3 \cdot \Delta_0$, entsprechend der Substitution



Der Ausdruck $\frac{\Delta - \Delta_0}{\Delta_{\max.} - \Delta_0}$ wird sich zahlenmäßig je nach dem Grad der Substitution zwischen 0 und 1 verschieben.

Tabelle

Lösungsmittel	Gelöster Stoff	$\frac{\Delta - \Delta_0}{\Delta_{\max.} - \Delta_0}$
PCl_3	PJ_3	0,58
	PBr_3	0,40
$AsCl_3$	AsJ_3	0,66
	$AsBr_3$	0,27
$TiCl_4$	TiJ_4	1,0
	$TiBr_4$	0,30
$SnCl_4$	SnJ_4	0,69
	$SnBr_4$	0,28
$AsBr_3$	$AsCl_3$	0,11
	AsJ_3	0
$SnBr_4$	$SnCl_4$	0,19
	SnJ_4	0,09

Ebullioskopisch

Kryoskopisch

Bei den dreiwertigen Elementen können zwei Substitutionsstufen auftreten — AX_2Y und AXY_2 , bei den vierwertigen drei Stufen — AX_3Y , AX_2Y_2 und AXY_3 . Aus der Tabelle geht hervor, daß nur bei Lösungen von Titan-tetrajodid in Titan-tetrachlorid beim Siedepunkt des letzteren eine praktisch vollständige Substitution beobachtet ist, der Reaktion $3TiCl_4 + TiJ_4 \rightarrow 4TiCl_3J$ entsprechend. Bei allen anderen Systemen erfolgt die Substitution nur unvollständig.

Eine große Anzahl solcher gemischten Halogenide sind in der älteren Literatur beschrieben. So findet man beim Kohlenstoff sämtliche drei Chlorobromide — CCl_3Br , CCl_2Br_2 , $CClBr_3$ und sämtliche Chlorojodide angeführt. Beim Silicium findet man sämtliche Chlorobromide, Chlorojodide und Bromojodide, beim Zinn ebenfalls sämtliche gemischte Halogenide, beim Titan die Chlorobromide $TiCl_3Br$ und $TiCl_2Br_2$ beschrieben. Gemischte Halogenide des dreiwertigen Phosphors, Arsens und Antimons sind dagegen nicht in der älteren Literatur erwähnt.

Die Elemente, die hier in Betracht kommen, zerfallen in bezug auf gemischte Halogenide in zwei Gruppen. Bei Kohlenstoff und Silicium ist nach dem allgemeinen chemischen Verhalten der Elemente, besonders nach der charakteristischen Substituierbarkeit ihrer Wasserstoffverbindungen, die Existenz stabiler gemischter Halogenide a priori zu erwarten. Andererseits liegt bei Titan, Zinn (wohl auch Germanium), Phosphor, Arsen und Antimon keine große Wahrscheinlichkeit solcher stabilen Substitutionsverbindungen a priori vor.

Beim Zinn ist schon früher¹⁾ nachgewiesen worden, daß die älteren Angaben über gemischte Halogenide nicht stichhaltig sind. Die Eigenschaften der angeblichen gemischten Halogenide entsprechen durchaus denjenigen der bloßen Mischungen korrespondierender Zusammensetzungen.

Wie erwähnt, wird in der Literatur die Existenz der gemischten Titanhalogenide, TiCl_3Br und TiCl_2Br_2 , als isolierbarer Körper behauptet.²⁾ Zur Prüfung ihrer Existenz wurde das Kristallisationsdiagramm des Systems $\text{TiCl}_4 + \text{TiBr}_4$ aufgenommen.

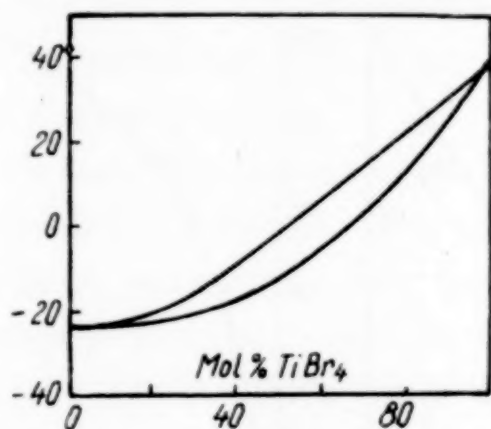


Fig. 9. Kristallisationsdiagramm des Systems $\text{TiCl}_4 + \text{TiBr}_4$

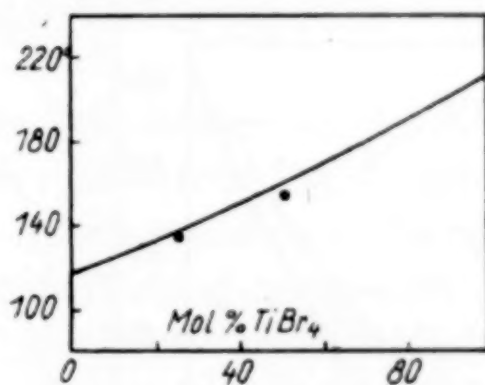


Fig. 10. Siedepunktskurve des Systems $\text{TiCl}_4 + \text{TiBr}_4$

Das Diagramm (Fig. 9) stellt eine kontinuierliche Mischkristallreihe ohne Schmelzpunktminimum dar, und zwar ohne jedes Anzeichen einer Verbindungsbildung. Die Siedepunktskurve des Systems ist in Fig. 10 wiedergegeben.

Die eingezeichneten Punkte geben die in der Literatur angeführten Siedepunkte der angeblichen Chlorobromide wieder. Die Punkte fallen gut in die Siedepunktskurve und erlauben den Schluß, daß die angeblichen gemischten Halogenide mit stöchiometrisch entsprechenden Mischungen von TiCl_4 und TiBr_4 identisch sind.

¹⁾ M. G. RAEDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **130** (1923), 325; **162** (1927), 222.

²⁾ C. FRIEDEL u. J. GUÉRIN, Compt. rend. **81** (1875), 889.

Wie schon erwähnt, sind in der Literatur keine gemischten Halogenide von dreiwertigem Phosphor, Arsen oder Antimon erwähnt. Die kryoskopischen Messungen an Lösungen von AsCl_3 und AsJ_3 in AsBr_3 , sowie die ebullioskopischen Messungen an Lösungen von AsBr_3 und AsJ_3 in AsCl_3 , von PBr_3 und PJ_3 in PCl_3 und von SbBr_3 und SbJ_3 in SbCl_3 zeigen indessen die Bildung gemischter Halogenide an und es ist somit auf ein ähnliches Verhalten wie bei den Systemen des Zinns und des Titans zu schließen. Die Kristallisationsdiagramme der Systeme $\text{SbCl}_3 + \text{SbBr}_3$, $\text{SbBr}_3 + \text{SbJ}_3$ und $\text{SbCl}_3 + \text{SbJ}_3$ sind von BERNARDIS¹⁾ untersucht. Die zwei ersten bilden nach BERNARDIS kontinuierliche Mischkristallsysteme mit Schmelzpunktminima, während das letzte eutektisch mit begrenztem, einseitigem Mischkristallgebiet erstarrt; Verbindungsbildung ist nicht angedeutet.

Kristallisationsdiagramme der binären Systeme von Arsen-trihalogeniden sind bis jetzt nicht in der Literatur zu finden. Gefrierpunktsmessungen ergaben folgende Diagramme.

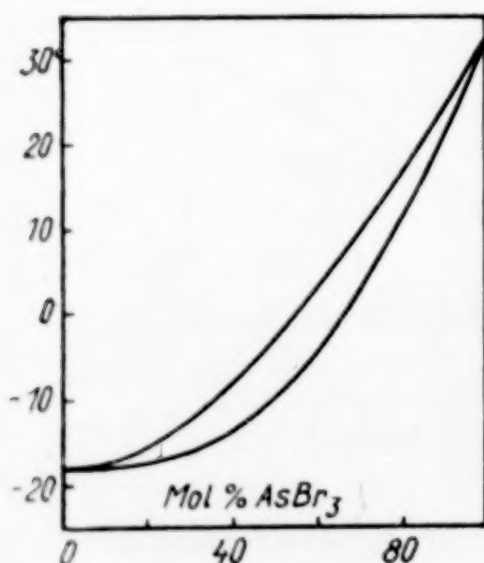


Fig. 11. Kristallisationsdiagramm des Systems $\text{AsCl}_3 + \text{AsBr}_3$

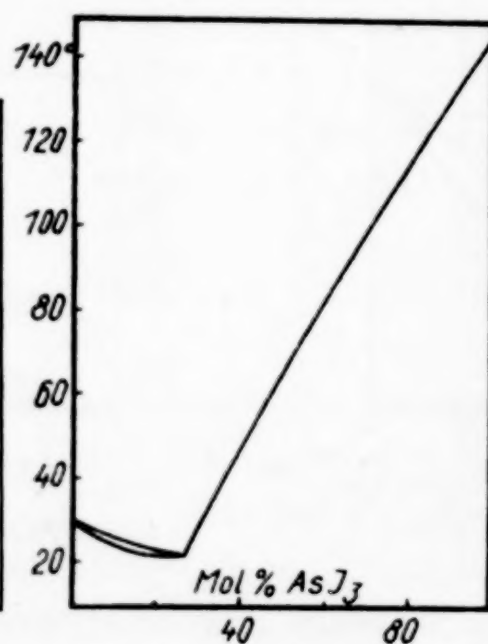


Fig. 12. Kristallisationsdiagramm des Systems $\text{AsBr}_3 + \text{AsJ}_3$

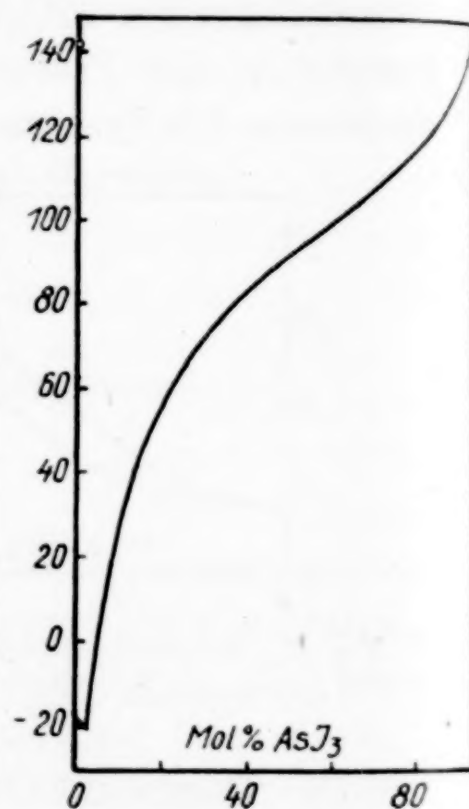


Fig. 13. Kristallisationsdiagramm des Systems $\text{AsCl}_3 + \text{AsJ}_3$

$\text{AsCl}_3 + \text{AsBr}_3$ bilden somit, wie die entsprechenden Systeme des Titans, Zinns und Antimons, ein kontinuierliches Mischkristallsystem. Das System $\text{AsBr}_3 + \text{AsJ}_3$ kristallisiert etwas komplizierter. An der Jodidseite scheint es rein eutektisch, an der Bromidseite scheint dagegen Mischkristallbildung in sehr engem Kristallisationsintervall vorzuliegen. Möglicherweise liegt hier ein Fall von Iso-

¹⁾ G. B. BERNARDIS, Atti R. Accad. Lincei (5), 21, II (1912), 438.

dimorphie vor; HORIBA und INOUE¹⁾ haben die Existenz einer labilen, gelben Modifikation des Arsentrijodids mitgeteilt. Endlich kristallisieren Mischungen von AsCl_3 und AsJ_3 rein eutektisch mit stark nach der Chloridseite verschobenem Eutektikum.

Die durch die osmotischen Anomalien indizierte Bildung gemischter Halogenide von Titan, Zinn, Phosphor, Arsen und Antimon läßt sich mit dem Verlauf der Kristallisationskurven und Destillationskurven der entsprechenden binären Halogenidsysteme nur durch folgende Annahme in Übereinstimmung bringen: Die gemischten Halogenide dieser Elemente sind nicht als isolierbare, stabile, chemische Individuen aufzufassen; sie existieren vielmehr nur in Lösung, in leicht beweglichen Gleichgewichten miteinander und mit den einfachen Halogenidmolekülen. Durch Ausfrieren bzw. Verdampfen werden die Gleichgewichte durch Ausscheiden der symmetrischeren und stabileren Moleküle der einfachen Halogenide zerstört; nur diese werden somit in fester oder gasförmiger Phase auftreten — in fester Phase event. als feste, gegenseitige Lösungen. Man möchte sagen, dieselbe leichte Austauschbarkeit der Halogenatome, die die Bildung dieser gemischten Halogenide in Lösung bedingt, setze ihrer Stabilität eine Grenze.

Wesentlich anders verhalten sich die Tetrahalogenide des Kohlenstoffs und Siliciums. Wie aus den Kurvenblättern Fig. 5 und 6 ersichtlich, verhalten sich gegenseitige Lösungen dieser Halogenide osmotisch normal, ohne Anzeichen einer Bildung gemischter Halogenide. Andererseits sind definierte, gemischte Halogenide dieser Elemente in der Literatur beschrieben. So hat BESSON²⁾ alle Chlorobromide, Chlorojodide und Bromojodide des Siliciums isoliert:

SiCl_3Br	mit Gefrierpunkt unter	$\div 60^\circ$
SiCl_2Br_2	„ „ „	$\div 60^\circ$
SiClBr_3	Schmelzpunkt	$\div 39^\circ$
SiCl_3J	mit Gefrierpunkt unter	$\div 60^\circ$
SiCl_2J_2	„ „ „	$\div 60^\circ$
SiClJ_3	Schmelzpunkt	$+ 2^\circ$
SiBr_3J	„	$+ 14^\circ$
SiBr_2J_2	„	$+ 38^\circ$
SiBrJ_3	„	$+ 53^\circ$

Bei den Siliciumtetrahalogeniden decken sich nun diese physikalischen Konstanten mit denjenigen der entsprechenden binären

¹⁾ S. HORIBA u. R. INOUE, Chem. Zbl. 1928, II, 20.

²⁾ A. BESSON u. L. FOURNIER, Compt. rend. 152 (1911), 603.

Mischungssysteme nicht. Eine Aufnahme der Kristallisationsdiagramme ergab nämlich folgende Resultate:

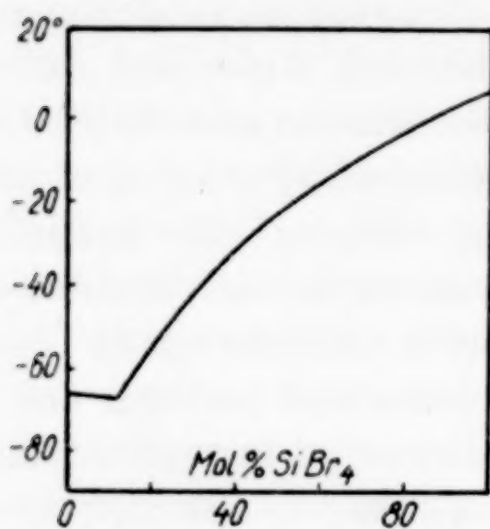


Fig. 14. Kristallisationsdiagramm des Systems $\text{SiCl}_4 + \text{SiBr}_4$

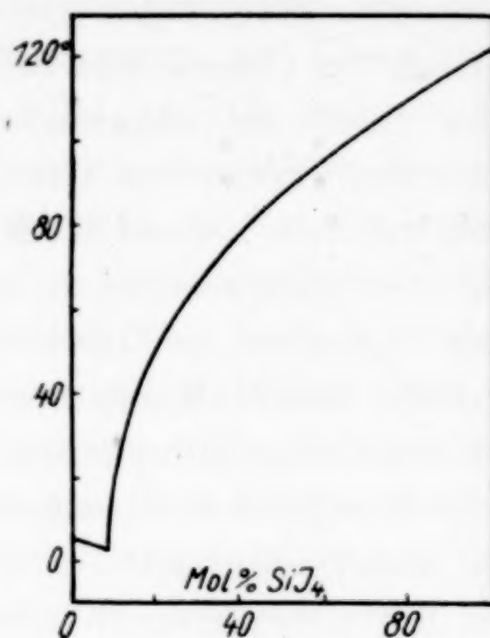
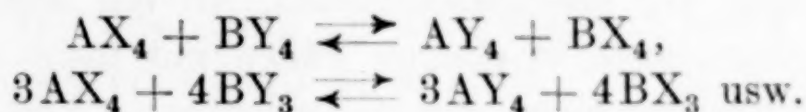


Fig. 15. Kristallisationsdiagramm des Systems $\text{SiBr}_4 + \text{SiJ}_4$

Die Systeme $\text{SiCl}_4 + \text{SiBr}_4$ und $\text{SiBr}_4 + \text{SiJ}_4$ sind rein eutektisch. Das System $\text{SiCl}_4 + \text{SiJ}_4$ ist nicht aufgezeichnet; das System ist eutektisch, das Eutektikum aber ganz nach der Chloridseite verschoben und die Löslichkeit des Tetrajodids in Tetrachlorid ganz unbedeutend. Die Kristallisationskurven dieser Systeme können die angeführten Schmelzpunkte der gemischten Halogenide nicht erklären, und man muß diesen gemischten Halogeniden eine selbständige Existenz als stabilen Verbindungen zusprechen. Wenn es so bei den Siliciumverbindungen der Fall ist, liegt a fortiori kein Grund vor, die reale Existenz der entsprechenden Kohlenstoffverbindungen zu bezweifeln, um so mehr, als die Existenz gemischter Halogenide dieser zwei Elemente, wie schon erwähnt, im voraus wahrscheinlich ist. Im Gegensatz zu den gemischten Halogeniden des Titans, Zinns, Phosphors, Arsens und Antimons muß somit die Existenz gemischter Halogenide des Kohlenstoffs und Siliciums, etwa wie CCl_3J oder SiCl_2Br_2 als stabiler Individuen angenommen werden; diese Verbindungen werden jedoch nicht wie jene direkt durch bloßes Vermischen der Einzelhalogenide gebildet. Eben der Mangel an Beweglichkeit der Halogenatome, der der leichten Bildung gemischter Halogenide bei Kohlenstoff- und Siliciumtetrahalogeniden widersteht, befähigt die Verbindungen, wenn einmal gebildet, als isolierbare, stabile Individuen aufzutreten.

2. Reziproke Substitutionsreaktionen

Bei der leichten Austauschbarkeit der Halogenatome einer Reihe von Halogeniden, die in der Bildung gemischter Halogenide einen Ausdruck findet, ist ein Auftreten ausgesprochen reziproker Substitutionsreaktionen zu erwarten, etwa vom Typus



Schon WALDEN¹⁾ und BECKMANN²⁾ suchen in reziproken Umsetzungen die Erklärung der osmotischen Anomalien. Später hat KARANTASSIS³⁾ eine Reihe hierhergehörender Halogenidsysteme auf reziproke Umsetzungen durch Destillation und Identifizieren der Destillationsprodukte untersucht. Er findet, daß die Systeme teils unvollständig und reversibel, teils nur einseitig reagieren. KARANTASSIS zieht folgende Schlüsse:

a) Unter den dreiwertigen Elementen tauscht ein Jodid eines Elementes niedrigeren Atomgewichts Jod gegen Chlor oder Brom eines Halogenids der Elemente höheren Atomgewichts aus.

b) Bei den vierwertigen Elementen sind zwei Gruppen zu unterscheiden:

1. C, Si, Ti, Zr, Th, Ce (?) und Hf;
2. Ge, Sn und Pb.

Alle Jodide der ersten Gruppe tauschen mit Chloriden der dreiwertigen Elemente Jod gegen Chlor aus, während ein Jodid der zweiten Gruppe mit keinem Chlorid der ersten Gruppe reagiert (nur bei Zinntetrajodid experimentell untersucht).

Die hier gefundenen osmotischen Anomalien lassen sich mit diesen Schlüssen durchaus nicht vereinbaren. Der erste Schluß KARANTASSIS' enthält wohl implizite, daß eine entgegengesetzte Reaktion nicht eintritt; aus den osmotischen Anomalien jedoch ist mit Sicherheit auf weitgehende Austauschreaktion, z. B. zwischen Arsen- und Antimontrijodid und Phosphortrichlorid zu schließen. Weiter setzt sich Siliciumtetrajodid nicht mit Phosphortrichlorid um (Siliciumtetrajodid gibt in Phosphortrichlorid eine farblose Lösung, während etwa gebildetes Phosphortrijodid der Lösung eine stark rote Farbe erteilen müßte), während andererseits Zinntetrajodid sich

¹⁾ P. WALDEN, Z. anorg. Chem. **29** (1902), 371.

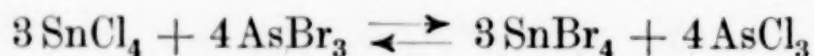
²⁾ E. BECKMANN, Z. anorg. Chem. **51** (1906), 96.

³⁾ T. KARANTASSIS, Compt. rend. **182** (1926), 699, 1391.

mit Titantrichlorid weitgehend umgesetzt. Diese Fehlschlüsse KARANTASSIS' lassen sich übrigens aus der verwendeten Untersuchungsmethode erklären; man kann ja nicht gut den Verlauf einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion durch Destillationsproben festlegen.

Die hier vorliegenden kryoskopischen und ebullioskopischen Versuche zeigen, daß der Halogenaustausch, wo ein solcher vorliegt, reversibel ist, wenn auch in einigen Fällen mit mehr oder weniger markantem Vorzug der einen Reaktionsrichtung. Eine Berechnung der Gleichgewichtslagen der Umsetzungen läßt sich jedoch nicht auf Grundlage der Versuchsergebnisse durchführen, dafür sind die Reaktionsbahnen zu kompliziert; man muß ja beachten, daß der reziproken Reaktion gewöhnlich eine Bildung gemischter Halogenide nachfolgt, so daß z. B. bei der Reaktion $\text{SnCl}_4 + \text{AsJ}_3$ eine ganze Reihe von möglichen Hauptprodukten — SnJ_4 , AsCl_3 , SnClJ_3 , SnCl_2J_2 und SnClJ_3 — zu berücksichtigen sind. Doch läßt sich leicht zeigen, daß unter den bei diesen Versuchen vorwaltenden Bedingungen — sehr großer Überschuß eines der Reaktionsteilnehmer — in den meisten Fällen praktisch vollständig reziproke Umsetzungen vorliegen.

Betrachten wir z. B. das reziproke System



in Form einer Lösung von AsBr_3 in SnCl_4 (Kurvenblatt Fig. 3). Ohne Vorhandensein einer reziproken Umsetzung wäre die normale Molekulare Siedepunktserhöhung des Zinntetrachlorids $\Delta = 100$ zu erwarten. Setzt man vollständige Substitution voraus, so wird das gebildete AsCl_3 wegen seiner großen Flüchtigkeit die abnorm kleine Siedepunktserhöhung $\Delta_{\text{AsCl}_3} = 14$ ergeben, während das gebildete SnBr_4 wegen weiterer Halogensubstitution unter Bildung von Zinnchlorobromiden die abnorm große Siedepunktserhöhung $\Delta_{\text{SnBr}_4} = 179$ ergibt. Immer vollständige reziproke primäre Substitution vorausgesetzt, wäre somit eine Siedepunktserhöhung des Systems

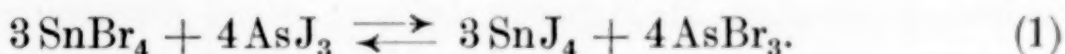
$$\Delta_{\text{berechnet}} = \frac{3}{4} \Delta_{\text{SnBr}_4} + \Delta_{\text{AsCl}_3} = 134 + 14 = 148$$

zu erwarten, in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert $\Delta_{\text{exp.}} = 153$. Das System hat sich somit unter diesen Umständen praktisch vollständig nach rechts umgesetzt. Betrachtet man in gleicher Weise die linksgerichtete Reaktion, etwa in Form einer Lösung von SnBr_4 in AsCl_3 (also bei großem Überschuß an AsCl_3) (Fig. 7). Ohne reziproke Umsetzung wäre die normale Siedepunktserhöhung des AsCl_3 $\Delta = 70$ zu erwarten. Setzt man voll-

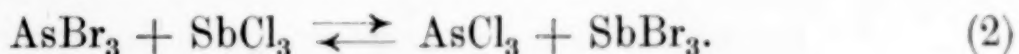
ständige reziproke Umsetzung voraus, so berechnet sich die Siedepunktserhöhung

$$\Delta_{\text{berechnet}} = \frac{4}{3} \Delta_{\text{AsBr}_3} + \Delta_{\text{SnCl}_4} = 145 \div 76 = 69$$

(SnCl_4 ist flüchtiger als AsCl_3 und erniedrigt den Siedepunkt) in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem experimentellen Befunde $\Delta_{\text{exp.}} = 71$. Bei Überschuß an AsCl_3 reagiert somit das reziproke System praktisch vollständig nach links. An Hand der Fig. 2 läßt sich die rechtsgerichtete Reaktion in ähnlicher Weise unter Voraussetzung eines großen Überschusses an AsBr_3 betrachten; es ergibt sich $\Delta_{\text{ber.}} = 461$, $\Delta_{\text{exp.}} = 450$. Endlich ergibt sich bei Überschuß an SnBr_4 (Fig. 1) für die linksgerichtete Reaktion $\Delta_{\text{ber.}} = 586$ und $\Delta_{\text{exp.}} = 586$. Beim reziproken System stellt sich somit ein leichtbewegliches Gleichgewicht ein. Eine Reihe analoger Fälle lassen sich aus den Kurvenblättern 1—8 entnehmen; als weitere Beispiele seien erwähnt:



Bei vollständiger Reaktion nach rechts berechnet sich $\Delta_{\text{ber.}} = 518$, $\Delta_{\text{exp.}}$ bei großem Überschuß an $\text{SnBr}_4 = 500$. Bei vollständiger Reaktion nach links berechnet sich $\Delta_{\text{ber.}} = 401$, $\Delta_{\text{exp.}}$ bei großem Überschuß an $\text{AsBr}_3 = 398$.



Bei vollständiger Reaktion nach rechts berechnet sich $\Delta_{\text{ber.}} = 94$, $\Delta_{\text{exp.}}$ bei großem Überschuß an $\text{AsBr}_3 = 88$. Bei vollständiger Reaktion nach links berechnet sich $\Delta_{\text{ber.}} = 169$, $\Delta_{\text{exp.}}$ bei großem Überschuß an $\text{AsCl}_3 = 165$.

Einige Systeme reagieren mehr einseitig. Ein Beispiel bildet das System



Bei vollständiger Reaktion nach rechts berechnet sich (Fig. 8) $\Delta_{\text{ber.}} = 162$, $\Delta_{\text{exp.}}$ bei großem Überschuß an $\text{PCl}_3 = 101$. Bei vollständiger Reaktion nach links berechnet sich (Fig. 3) $\Delta_{\text{ber.}} = 84$, $\Delta_{\text{exp.}}$ bei großem Überschuß an $\text{SnCl}_4 = 81$. Dieses System reagiert somit vorzugsweise nach links.

Aus den Kurvenblättern Fig. 5 und 6 ist ersichtlich, daß die Tetrahalogenide des Kohlenstoffs und Siliciums solcher reziproken Halogenaustauschungen nicht fähig sind. Zwar hat GUSTAVSON¹⁾ beim System $\text{CBr}_4 + \text{AsCl}_3 = \text{CCl}_4 + \text{AsBr}_3$ die Einstellung eines

¹⁾ G. GUSTAVSON, Ann. chim. phys. 2 (1874), 200.

reziproken Gleichgewichtes bei 60-tägigem Erhalten des Reaktionsgemisches bei 150—200° beobachtet, die Umsetzungen verlaufen aber, wie auch eben hieraus ersichtlich, ganz außerordentlich träge.

Die Versuchsergebnisse der kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen in Verbindung mit den aufgenommenen Kristallisationsdiagrammen lassen sich somit folgendermaßen zusammenfassen: Phosphor, Arsen, Antimon, Titan (wohl auch Germanium) und Zinn bilden Halogenide, die zu leichter Austauschbarkeit der Halogenatome befähigt sind, und beim bloßen Vermischen reziproke Umsetzungen, unter Einstellung leicht beweglicher Gleichgewichte eingehen, als auch gemischte Halogenide bilden; letztere sind nicht in fester oder gasförmiger Phase isolierbar. Dieser Stoffgruppe stehen die Tetrahalogenide des Kohlenstoffs und Siliciums gegenüber, die sich durch große Reaktionsträgheit auszeichnen, in reziproke Umsetzungen nur schwierig eingehen und nur bei speziellen Darstellungsweisen gemischte Halogenide bilden; diese gemischten Halogenide vermögen aber, wenn einmal gebildet, auch als isolierbare, stabile Verbindungen zu bestehen.

Trondheim, Norges Tekniske Høiskole, Institutt for uorganisk Kjemi.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1932.

Zur Rekristallisation der zinnreichen Mischkristalle

Von A. A. BOTSCHWAR und N. E. MERKURJEW

Mit 2 Figuren im Text

Während einer vergleichenden Untersuchung der Rekristallisation verschiedener Zinnsorten haben wir gefunden, daß die Kristalle um so größer wurden, je reiner das Zinn war.

Es wurde schon früher von TAMMANN gezeigt, daß die Rekristallisation durch die Beimengungen, die eine zweite Phase bzw. die Zwischensubstanz bilden, gehemmt werden kann.

Über den Einfluß der Beimengungen, die mit dem Grundmetall Mischkristalle bilden, haben wir in der Literatur widersprechende Meinungen gefunden.

Nach HANSON¹⁾ wird das Rekristallisationsvermögen des Aluminiums durch Zusätze von Cu und Zn vergrößert. Nach BURKHARDT²⁾ vermindern Zn, Al, Sn, As, Si und Mn das Rekristallisationsvermögen des Kupfers.

Es scheint, daß die Verhältnisse bei der Rekristallisation der Mischkristalle ziemlich verwickelt sind und infolgedessen in jedem einzelnen Falle experimentell untersucht werden müssen.

In dieser Arbeit haben wir Legierungen des Zinns mit verschiedenen mischkristallbildenden Metallen auf ihr Rekristallisationsvermögen untersucht.

Die Zusammensetzung der Legierungen ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Leg. N	Sb	Pb	Leg. N	Bi	Cu	Al
1	0	0	7	0,5	—	—
2	0,5	—	8	1,0	—	—
3	1,0	—	9	—	0,5	—
4	1,5	—	10	—	1,0	—
5	—	0,5	11	—	—	0,2
6	—	1,0	12	—	—	0,5

Tabelle 2 enthält die Angaben über die Konzentration der gesättigten Mischkristalle.

Zu den Versuchen wurden 2 mm dicke gewalzte Bleche, die vorher während einer Stunde bei 100° ausgeglüht waren, verwendet. Die

¹⁾ HANSON, Journ. Inst. of Metals **2** (1918), 141.

²⁾ BURKHARDT, Metallwirtschaft **34** (1931), 657.

Proben wurden mittels Durchschlagens und mittels Hineinpressens einer Kugel (auf einer Brinellpresse unter einem Druck von 187 kg) deformiert.

Tabelle 2

Metall	Löslich bis	Metall	Löslich bis
Sb	8% bei 0°; 10% bei 243°	Cu	Weniger als 1% fast unlöslich
Pb	3,5% ₀	Al	
Bi	5% ₀ bei 0°; 5—6% ₀ bei 135°		

Nach der Deformation erhitze man während 10 Minuten die Proben bei 180° C in einem Paraffinbade. Bei dieser Temperatur waren alle Legierungen noch in festem Zustande.

Das Gefüge der Proben entwickelte man durch Ätzen mit Salzsäure (1,19 : 2), der einige Kriställchen von Kaliumchlorat zugesetzt waren. Die Größe der rekristallisierten Zone und die mittlere Größe des rekristallisierten Kornes wurden mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3$ mm gemessen und die Ergebnisse sind in den Kurven der Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Diese Kurven beziehen sich auf die Proben, die durchgeschlagen waren. Für die gepreßten Proben haben wir ähnliche Kurven erhalten.

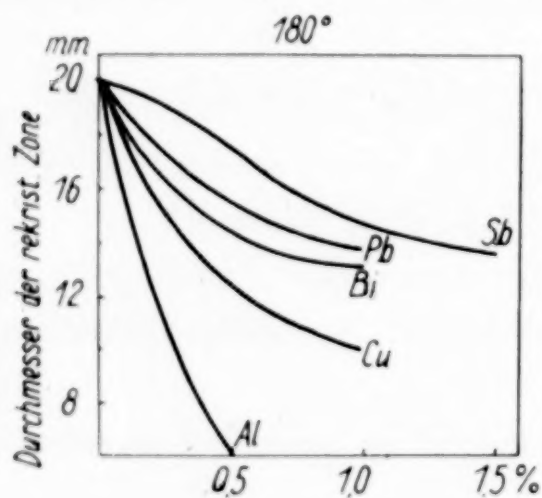


Fig. 1

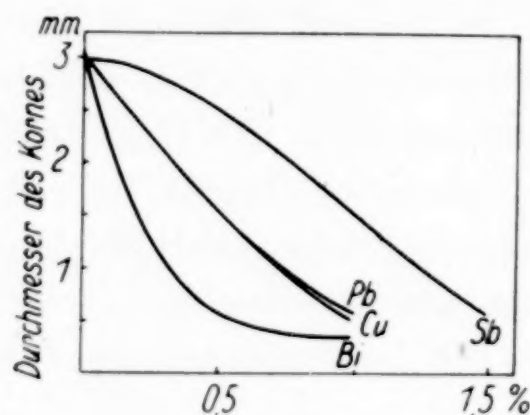


Fig. 2

Aus den Kurven sieht man:

1. daß in allen untersuchten Fällen das Rekristallisationsvermögen des Zinns durch Zusätze vermindert wird;
2. daß der spezifische Einfluß des zugesetzten Metalles um so größer ist, je kleiner seine Löslichkeit in festem Zinn ist (hier macht Wismut eine Ausnahme); in dieser Hinsicht ist der Einfluß der mischkristallbildenden Zusätze auf das Rekristallisationsvermögen dem Einflusse derselben auf die Härte bzw. elektrische Leitfähigkeit ganz analog.

Moskau, Institut für Nichteisenmetalle. Metallographisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1932.

Die Zustandsdiagramme einiger Lithiumsalzschmelzen

Von A. A. BOTSCHWAR

Mit 3 Figuren im Text

Die Zustandsdiagramme von LiCl–LiBr, LiCl–LiF und LiF–LiBr wurden auf Grund von Abkühlungskurven bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in Diagrammen der Fig. 1, 2 und 3 dargestellt.

Alle Lithiumsalze kristallisieren in kubischem System und gehören dem NaCl-Typus an. Die entsprechenden mittleren Atomabstände sind: 2,009 Å für LiF, 2,567 für LiCl und 2,745 Å für LiBr. Man könnte erwarten, daß LiCl–LiBr (mit einer Atomabstandsdifferenz von 0,18 Å) eine ununterbrochene Mischkristallreihe, LiCl–LiF und LiF–LiBr (entsprechende Atomabstandsdifferenzen 0,56 bzw. 0,74 Å) ein Eutektikum bilden. Die von uns erhaltenen Diagramme bestätigen diese Erwartung.

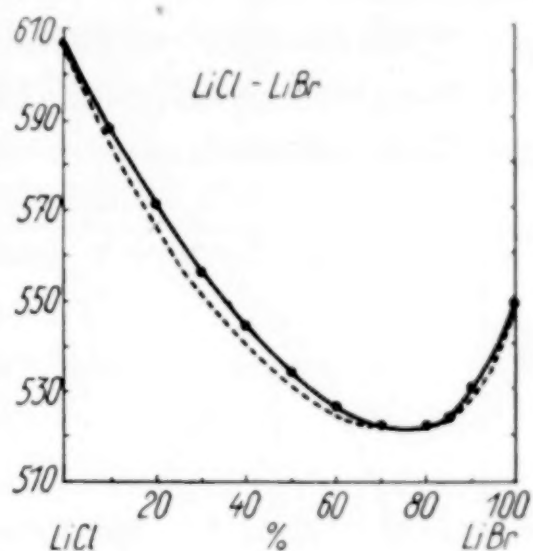


Fig. 1

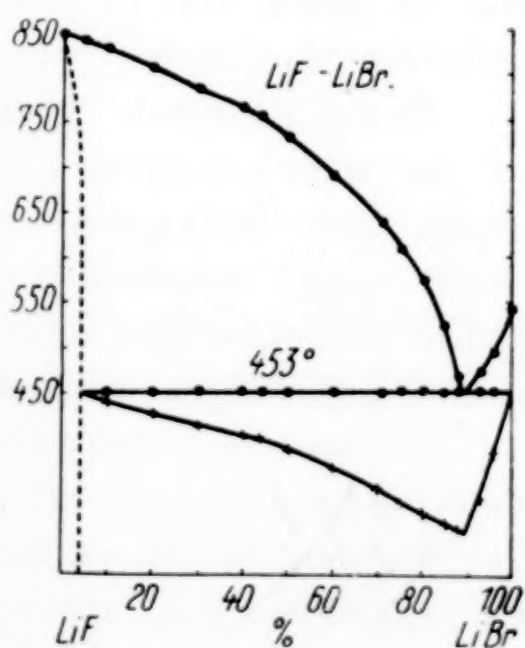


Fig. 2

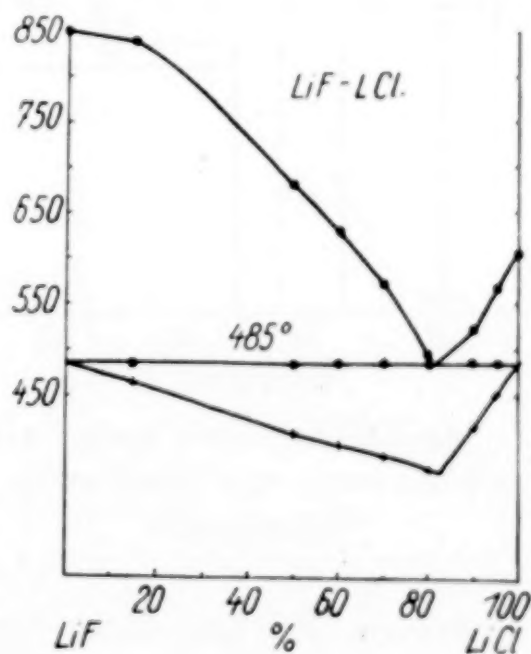


Fig. 3

Moskau, Institut für Nichteisenmetalle. Metallographisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1932.

Über das Zustandsdiagramm der Magnesium-Zinklegierungen

Von A. A. BOTSCHWAR und I. P. WELITSCHKO

Mit einer Figur im Text

Die Legierungen des Magnesiums mit Zink sind mehrfach untersucht worden und doch widersprechen einander die beiden neuesten Diagramme von CHADWICK¹⁾ und von HUME-ROTHERY und ROUNSEFELL²⁾, was ohne weiteres aus Originaldiagrammen zu sehen ist.

Vom Standpunkt der Theorie der heterogenen Gleichgewichte ist das Vorhandensein zweier nonvarianter Horizontalen im Diagramm

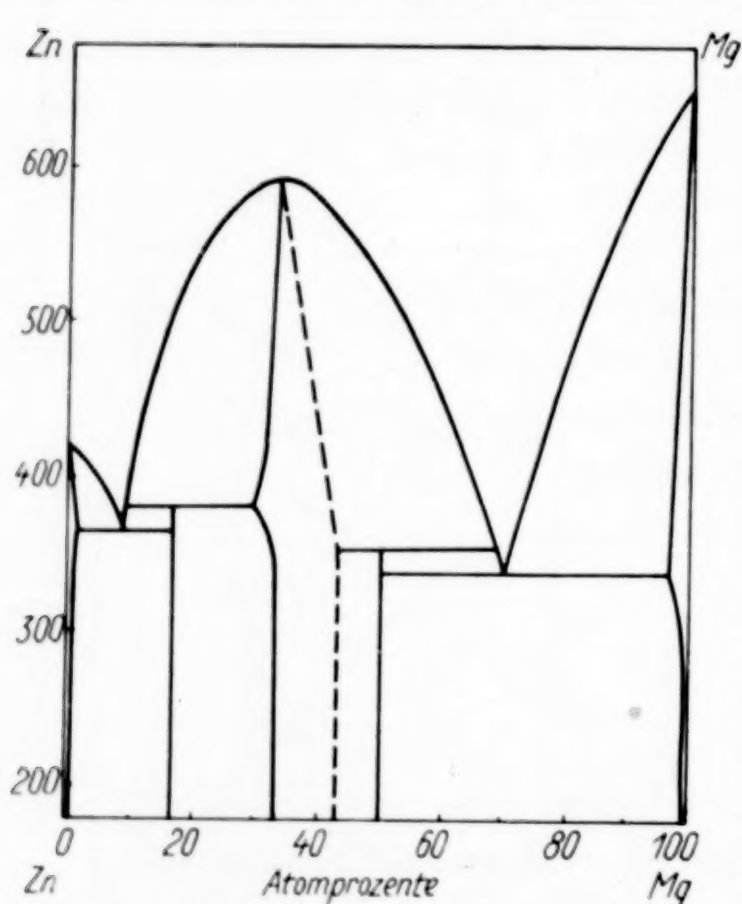


Fig. 1. Mg-Zn-Diagramm nach CHADWICK, HUME-ROTHERY und BOTSCHWAR und WELITSCHKO

von CHADWICK nicht verständlich.³⁾

Das Diagramm von HUME-ROTHERY ist theoretisch einwandfrei, doch widerspricht ihm die Tatsache, daß die Legierungen mit 33 bis etwa 42—45 Atom-% Mg aus homogenen Mischkristallen bestehen, wie es schon von CHADWICK gefunden worden ist.

HUME-ROTHERY glaubt, es sei ihm gelungen, durch Ätzen mit Metanitrobenzoesäure zwei verschieden gefärbte Kristallarten auch in diesen Legierungen zu finden.

Bei unseren Untersuchungen fanden wir, daß in den Legierungen mit 33—42% Mg die einzelnen Körner dann verschieden gefärbt werden, wenn die Ätzdauer kurz oder das Ätzmittel schwach ist. Bei längerer Ätzdauer

¹⁾ CHADWICK, Journ. of the Inst. of Metals, **39** (1928), Nr. 1, 285.

²⁾ HUME-ROTHERY u. ROUNSEFELL, Journ. of the Inst. of Metals **41** (1929), Nr. 1, 119.

³⁾ Wenn man die Existenz beider Verbindungen MgZn und MgZn_2 annimmt.

oder bei Anwendung stärkerer Ätzmittel sieht man das rein polyedrische Gefüge der Mischkristalle. Man kann auch bemerken, daß die früher verschieden gefärbten Teile die zentralen und die peripheren Teile des neuentwickelten Kornes sind, daß also die Kristallite nicht vollständig homogenisiert waren. Am besten werden diese Erscheinungen bei längerem Ätzen mit verdünnter (1%iger) Salzbzw. Salpetersäure beobachtet.

Auf Grund der Arbeiten von CHADWICK, HUME-ROTHERY und ROUNSEFELL und auf Grund unserer Beobachtungen schlagen wir folgendes Zustandsdiagramm vor (vgl. Fig. 1).

Wie schwer in Mg-Zn-Legierungen der Gleichgewichtszustand erreicht wird, sieht man auch aus der Tatsache, daß eine Legierung mit 85 Atom-% Mg in gegossenem Zustande nicht aus zwei, sondern aus drei Strukturelementen besteht, nämlich aus dunklen primären Mischkristallen, grauem Eutektikum und hellen Feldern der Verbindung MgZn. Durch langes Ausglühen verschwindet die Verbindung MgZn.

Es kann sein, daß hier ähnliche Unterkühlungserscheinungen auftreten, wie im System Sb-Cd bzw. Fe-P.

Moskau, Institut für Nichteisenmetalle. Metallographisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1932.

Über die Struktur der über- und untereutektischen Legierungen

Von A. A. BOTSCHWAR und K. W. GOREW

Mit einer Figur im Text

Im allgemeinen besteht eine Legierung, die nach dem eutektischen Typus des Zustandsdiagramms erstarrt, aus primären Kristallen einer Komponente und aus einem Eutektikum. Man beobachtet aber sehr oft, daß zwischen den primären Kristallen und dem Eutektikum Höfe (englisch „Halos“ oder „envelopes“) der zweiten Kristallart liegen.

JIRAUD¹⁾ versuchte die Entstehung dieser Höfe durch Unterkühlung zu erklären. Die Unterkühlungstheorie wurde von LAMPLOUGH und SCOTT²⁾ einer experimentellen Prüfung unterworfen und hat sich in keinem Falle als richtig erwiesen.

LAMPLOUGH und SCOTT haben gefunden, daß die Höfe nur dann entstehen, wenn beide Metalle ein körniges Eutektikum bilden. Wenn eine Kristallart scharf kristallinische Begrenzungen hat, so bilden sich keine Höfe. Man könnte also erwarten, daß die Entstehung der Höfe mit der Oberflächenspannung in einem gewissen Zusammenhange steht.

Nun aber haben TAMMANN und BOTSCHWAR³⁾ die Höfe auch in solchen Legierungen gefunden, wie z. B. Pb–Bi, in denen Wismut in scharfbegrenzten Kristallen vorkommt.

Um die Frage zu klären, haben wir eine ganze Reihe von Legierungen der Metalle Sb, Pb, Bi, Cd, Sn untersucht.

Für jedes Paar der Metalle untersuchten wir zwei Legierungen: eine unter- und eine übereutektische. Der Überschuß einer Komponente war immer derselbe — nämlich 5%. Jedes Paar wurde bei langsamer und bei schneller Abkühlung untersucht und in beiden Reihen von Versuchen wurden analoge Resultate erhalten. Das Ausglühen der schon erstarrten Proben unter der eutektischen Temperatur hat in keinem Falle eine Zunahme oder Neubildung der Höfe hervorgerufen.

¹⁾ JIRAUD, Rev. Metallurgie 4 (1905), 297.

²⁾ LAMPLOUGH u. SCOTT, Proc. Roy. Soc., A, 90 (1914), 600.

³⁾ G. TAMMANN u. A. A. BOTSCHWAR, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929).

Eine mikroskopische Untersuchung aller Proben führte uns zu folgenden Schlüssen:

1. In jedem System kann man Höfe finden. Doch bilden sich die Höfe entweder in den unter- oder nur in den übereutektischen Legierungen. Wenn in einer untereutektischen Legierung Höfe vorhanden sind, so fehlen sie in der übereutektischen und umgekehrt. In Fig. 1a sind die primären Kristalle *A* von einem *A*-freien Hof umgeben, in Fig. 1b grenzt das Eutektikum direkt an die primären *B*-Kristalle.

2. Besonders leicht bilden sich Höfe neben den scharf begrenzten Kristallen (Wismut, Antimon), was im Widerspruch zu dem Befunde von LAMPOUGH und SCOTT steht.

3. Nach ihrer Fähigkeit, um ihre Kristalle einen Hof hervorzurufen, können die Metalle in folgende Reihe geordnet werden:

Bi, Sb, Cd, Pb, Sn.

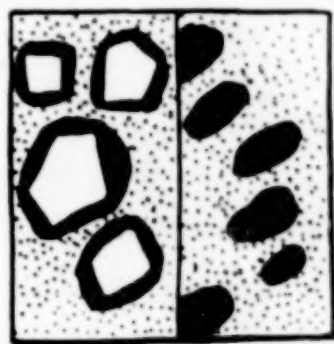


Fig. 1

Hier bildet jedes rechtsstehende Metall einen Hof um jedes linksstehende. Prof. G. TAMMANN hat uns auf eine Deutung der beschriebenen Tatsachen aufmerksam gemacht. Nach seiner Meinung, der wir gern zustimmen, verarmt während der Kristallisation die Flüssigkeit neben den primären Kristallen an der Komponente, die eine kleinere Diffusionsgeschwindigkeit besitzt, was zur Bildung der Höfe der zweiten Komponente führt. Bei umgekehrtem Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeit wird die durch die Kristallisation sich verändernde Zusammensetzung der Flüssigkeit wieder erneuert, wodurch die Bildung der Höfe erschwert wird.

Moskau, Institut für Nichteisenmetalle. Metallographisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1932.

Zur Bestimmung der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit des Austenits in Perlit

Von A. A. BOTSCHWAR

Mit einer Figur im Text

Bei langsamer Abkühlung einer Stahlprobe (0,9% C) und eines Vergleichskörpers aus „Pyros“ (eine Cr-Ni-W-Legierung, die bis 900° fast lineare thermische Ausdehnung aufweist) in den Quarzröhren des mechanischen Differentialdilatometers von CHEVENARD kann man die sich vollziehende Umwandlung A_r unmittelbar an der Dilatometerkurve beobachten. Bei unseren Untersuchungen haben wir gefunden, daß bei Unterkühlungen bis 20—30° die Umwandlung A_r sogar bei mehrstündigem Aufenthalt in dem unterkühlten Zustande nicht beginnt. Um eine spontane Umwandlung hervorzurufen, ist eine Unterkühlung auf 40—50° notwendig.

Diese Erscheinung ist von praktischem Interesse, da Dank ihr keine frühzeitige Umwandlung während des Herausnehmens der abzuschreckenden Stücke aus dem Ofen einsetzt.

Die Unterkühlung kann, wie gewöhnlich, entweder durch Fehlen der Umwandlungszentren oder durch eine verschwindend kleine Umwandlungsgeschwindigkeit verursacht werden. Wäre nur das erstere der Fall, so müßte die Unterkühlung in Gegenwart von fertigen Keimen verschwinden oder jedenfalls kleiner werden. Wäre nur die zweite Annahme richtig, so müßte die Unterkühlung durch Impfen nicht beeinflußt werden.

Um diese Frage zu entscheiden, haben wir folgenden Versuch gemacht. Ein Versuchskörper aus eutektoidem Stahl wurde mit einem Vergleichskörper aus Pyros sehr langsam auf die A_{c_1} -Temperatur erhitzt und bei dieser Temperatur so lange gehalten, bis sich $1/n$ der ganzen Umwandlung vollzogen hat, was aus der Dilatometerkurve (vgl. Fig. 1) zu sehen war. In diesem Augenblick wurde die Abkühlung vorgenommen. Auf diese Weise wurde die Abkühlung in Gegenwart von fertigen Keimen gesichert. Die erhaltenen Kurven sind für verschiedene Werte von n in Fig. 1 dargestellt. Man sieht, daß in allen Fällen die Größe der Unterkühlung

ungefähr dieselbe war. Das Ergebnis bringt uns auf den Gedanken, daß der einzig mögliche Grund der Unterkühlung bei der Perlitumwandlung die sehr kleine Umwandlungsgeschwindigkeit bei geringen Unterkühlungen ist. Bei größeren Unterkühlungen wird die Umwandlungsgeschwindigkeit größer.

Schiebt man die Proben in der Weise in den Ofen ein, daß sich ein bestimmtes Temperaturgradient längs der Proben einstellt, so beginnt die Abkühlung von einer Seite und schreitet längs der Proben fort.

Weiß man die gesamte Länge der Proben und den der gesamten Umwandlung entsprechenden Abschnitt der Kurve, so weiß man auch, welcher Länge der Probe ein jedes Millimeter des Aufstieges der Kurve (Fig. 1) entspricht. Bestimmt man nun die Zeit des Aufenthaltes bei einer bestimmten Unterkühlung und die ihr entsprechende Höhe des Aufstieges der Kurve, so hat man alles, was zur Bestimmung der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit notwendig ist.

Um die Umwandlung während der Abkühlung sofort nach dem Überschreiten der $A c_1$ -Temperatur möglich zu machen, haben wir beim Erhitzen die Umwandlung nur auf eine Hälfte in der Richtung des Wärmezufusses durchgeführt und dann mit der Abkühlung begonnen. Auf diese Weise war das Vorhandensein der Keime auf der Grenze zwischen den umgewandelten und den nicht-umgewandelten Teilen der Probe gesichert.

Bei unseren Versuchen waren:

die gesamte Länge der Proben	63 mm,
die gesamte Länge des Aufstieges der Kurve	12 mm,
die nützliche Länge der Proben	31,5 mm,
die mögliche Länge des Aufstieges der Kurve	6 mm.

Es soll hier bemerkt werden, daß die Messungen solcher Art nur bei langsamer Abkühlung möglich sind, da sonst während der Umwandlung eine Temperaturdifferenz zwischen dem Vergleichs- und dem Versuchskörper entsteht und infolgedessen die Länge des Aufstieges der Kurve vergrößert wird.

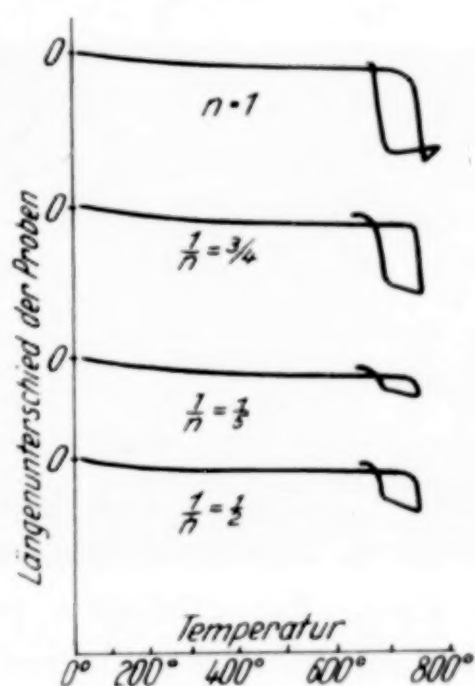


Fig. 1

Die Ergebnisse der Messungen bei verschiedenen Unterkühlungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In der letzten Spalte sind die berechneten Werte der Umwandlungsgeschwindigkeit eingetragen.

Tabelle 1

Unter- kühlung in °C	Aufstieg der Kurve in mm	Zeit		Dem Aufstiege der Kurve ent- sprech. Länge d. Probe in mm	Umwandlungs- geschwindig- keit in mm/Min.
		Stunden	Minuten		
10	0	3	—	0	0
20	0	3	—	0	0
30	0,5	3	—	~ 3	0,0017
40	3	3	—	~16	0,09
45	6	—	30	~31	1,0
50	3	—	3	~16	5,3
55	6	—	2	~31	16,5

Die von mir bestimmten Werte der Umwandlungsgeschwindigkeit sind viel kleiner als die von G. TAMMANN und G. SIEBEL¹⁾ bestimmten maximalen Werte.

Die von G. TAMMANN und G. SIEBEL bestimmten Werte der Umwandlungsgeschwindigkeit entsprechen wahrscheinlich viel größeren Unterkühlungen, da sie bei viel schnellerer Abkühlung erhalten wurden. Die von G. TAMMANN und G. SIEBEL bestimmten linearen Umwandlungsgeschwindigkeiten beziehen sich auf die maximale lineare Umwandlungsgeschwindigkeit unter einem starken Wärmeabfluß. Sie erhitzen perlitische Drähte durch einen elektrischen Strom, bis nach hinreichender Temperatursteigerung das Perlit in γ -Mischkristalle übergegangen war. Schwächt man dann Strom, so sinkt die Temperatur unter den Umwandlungspunkt und die Glut des Drahtes nimmt ab. Bei der eintretenden Umwandlung wird Wärme frei und der Draht leuchtet an der betreffenden Stelle auf. Die lineare Geschwindigkeit des Aufleuchtens in Abhängigkeit von der Stärke des Heizstromes wurde bestimmt und ergab sehr hohe Geschwindigkeiten (bis 600 mm/Min.).

¹⁾ G. TAMMANN u. G. SIEBEL, Stahl und Eisen **1925**, S. 1202.

Moskau, Institut für Nichteisenmetalle. Metallographisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Dezember 1932.

Zur Struktur einiger ternärer Eutektika

Von A. A. BOTSCHWAR und K. W. GOREW

Mit einer Figur im Text

Man könnte erwarten, daß in einem ternären Eutektikum die 3 Kristallarten regellos untereinander verteilt sind, das braucht aber, wie folgende 3 Beispiele lehren, nicht der Fall zu sein.

Im Eutektikum Cd–Pb–Bi bestehen die schwarzen Nadeln (Fig. 1) aus Cd, sie sind von dem dunkelgrauen Pb umgeben und dieses von der aus Bi bestehenden Grundmasse.

Im Eutektikum Cd–Pb–Sn sind wieder die Cd-Kristalle von Pb umhüllt und dieses von Sn.

Im Eutektikum Cd–Sn–Bi sind die Cd-Kristalle von Sn umgeben und dieses von Bi.

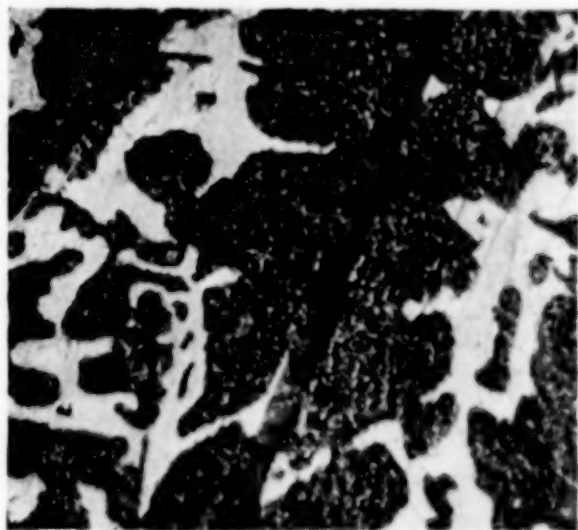


Fig. 1. Pb–Cd–Bi. $\times 475$

Die Zusammensetzungen und die eutektischen Temperaturen der untersuchten Eutektika sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Eutektikum	Pb	Sn	Cd	Bi	Eut. t°
Pb–Cd–Bi	40,2	—	8,1	51,6	91,5
Cd–Sn–Bi	—	26	20	54	103
Pb–Sn–Cd	32	50	18	—	145

Man muß wohl annehmen, daß in den drei flüssigen Eutektika sich zuerst Kristallisationszentren des Cd bilden, welche zu Nadeln auswachsen. An ihrer Oberfläche entstehen in den ersten beiden Fällen nur die Kristallisationszentren des Pb und nicht die des Sn oder Bi. Nachdem der Rest der Schmelze fast reines Bi oder fast reines Sn geworden ist, kristallisieren diese zum Schluß, wo hierbei

die Bildung der Kristallisationszentren sich vollzieht, in der Schmelze oder an der Oberfläche des Pb, ist nicht zu entscheiden.

Die Komponente mit der größten Zahl der Kristallisationszentren kristallisiert zuerst und dann scheidet sich die zweite Komponente auf der ersten aus und die dritte auf der zweiten. Dieses Gebilde mag dann in der Schmelze wachsen, wobei jede der Komponenten direkt impfend auf die Schmelze wirkt.

Man könnte denken, daß bei unseren Versuchen jenes Metall zuerst kristallisiert, welches sich in sehr kleinem Überschuß in der eutektischen Schmelze befindet. Dann müßten aber in allen unseren Versuchen die Abweichungen von den rein eutektischen Zusammensetzungen nur nach einer Seite fallen (weil in allen Fällen Cd zuerst kristallisierte), was sehr unwahrscheinlich ist. Außerdem haben G. TAMMANN und A. A. BOTSCHWAR schon früher gezeigt, daß die Kristallisation der überschüssigen primären Kristallart keine impfende Wirkung auf die des Eutektikums ausübt.¹⁾

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **157** (1926), 27.

Moskau, Institut für Nichteisenmetalle. Metallographisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Dezember 1932.

Die Bildung von Hexafluoräthan und Tetrafluoräthylen aus Tetrafluorkohlenstoff

Von OTTO RUFF und OTTO BRETSCHNEIDER

Mit 2 Figuren im Text

CF_4 ist außerordentlich temperaturbeständig und reaktionsträge.^{1) 2)} Deshalb entsteht es bevorzugt bei der Reaktion von Fluor mit elementarem Kohlenstoff und mit Kohlenstoffverbindungen. Die Bildung eines dem CO entsprechenden CF_2 ist bis jetzt nicht beobachtet worden: Die Reaktion $\text{CF}_4 + \text{C} = 2\text{CF}_2$ ist in merkbarem Umfang, wenn überhaupt, dann erst bei sehr hohen Temperaturen zu erwarten.

Um hierüber genaueres zu erfahren, haben wir verschiedene Möglichkeiten eines stufenweisen Abbaues des CF_4 mit Metallen und elementarem Kohlenstoff untersucht. Stark elektropositive Metalle geben beim Erhitzen mit CF_4 stets elementaren Kohlenstoff neben Metallfluorid.²⁾ Die Zwischenstufen CF_3 und CF_2 lassen sich auch bei Verwendung von Natriumamalgam nicht erreichen. Weniger elektropositive Metalle veranlassen im untersuchten Temperaturintervall keine Veränderung.

Der Abbau des CF_4 mit C ist uns im elektrischen Lichtbogen zwischen Kohleelektroden geglückt. Unter diesen Bedingungen werden, wahrscheinlich als Polymerisationsprodukte über die Radikale CF_3 und CF_2 weg, C_2F_6 und C_2F_4 erhalten. Beide Gase lassen sich zusammen durch fraktionierte Destillation vom CF_4 trennen. Das C_2F_4 wird aber besser zunächst für sich allein in Form seines Bromides $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ abgeschieden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der neuen Stoffe sind bestimmt worden.

Das C_2F_6 haben zuvor RUFF und KEIM²⁾, sowie LEBEAU und DAMIENS³⁾ in ihren Arbeiten über die Fluorierung von Kohlenstoff als eines der Reaktionsprodukte erwähnt, aber nicht näher beschrieben.

¹⁾ P. LEBEAU u. A. DAMIENS, Compt. rend. **182** (1926), 1340.

²⁾ O. RUFF u. R. KEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. **192** (1930), 249, 251; **201** (1931), 245, 256.

³⁾ P. LEBEAU u. A. DAMIENS, Compt. rend. **191** (1930), 939.

Experimentelles

Verhalten des CF_4 gegen Metalle: In Ergänzung der früheren Versuche¹⁾ über das chemische Verhalten des CF_4 haben wir dieses Gas einmal in einem Kupferrohr, ein anderes Mal in einem Nickelrohr je 10mal bei 900° , sowohl über reine Kupferdrahtnetze als auch über Wolfram- und Molybdänpulver hinweggeleitet. Es blieb unverändert. Auch ein Gemisch von H_2 und CF_4 (1:1) zeigte nach 10maligem Überleiten über Kupferdrahtnetze bei 900° keinen Umsatz.²⁾

Da metallisches Natrium mit CF_4 beim Erhitzen unter Feuererscheinung NaF und C liefert, bestand die Möglichkeit, daß sich mit Natriumamalgam auch eine stufenweise Reduktion des CF_4 erreichen lassen könnte. Dementsprechend haben wir verschiedene Natriumamalgame mit zunehmendem Gehalt an Na in Quarzglasröhren unter einer Atmosphäre von CF_4 langsam immer höher erhitzt. Das Ergebnis war: 2- und 5%iges Natriumamalgam verändert CF_4 bis zum Siedepunkt der Amalgame nicht. Auch 10- und 20%ige Amalgame sind bis etwa 100° ohne Wirkung. Bei höherer Temperatur entstehen sofort NaF und C . 40%iges Natriumamalgam gibt schon beim Erwärmen unter Feuererscheinung NaF und C .

Verhalten des CF_4 gegen Kohlenstoff: Es wurde A-Kohle verwendet, deren Oberfläche durch Entgasen im Hochvakuum bei 1000° von der Gasbeladung befreit worden war. Sie befand sich in einem Platinrohr, welches von außen auf 1000 , 1140 und 1230° erhitzt wurde. Über die Kohle weg wurde das CF_4 bei Atmosphärendruck und mit einer Geschwindigkeit von 1 Liter in der Stunde (einmal auch 12 Liter/Stunde) geleitet und danach wieder in flüssiger Luft verdichtet. Vor und nach den Versuchen wurde das Molekulargewicht der Gase bestimmt. Es änderte sich nichts; das CF_4 wurde quantitativ zurückgewonnen.

Andere Versuche in Quarzröhren, in deren Innerem Kohlegries oder ein Kohlestab elektrisch erhitzt wurden, hatten ebensowenig Erfolg, obwohl wir die Temperatur so weit als nur irgend möglich steigerten und das Quarzrohr zugleich durch eine Wasserkühlung schützten.

Die Versuchsanordnung für die Umsetzung im elektrischen Kohlelichtbogen zeigt Fig. 1.

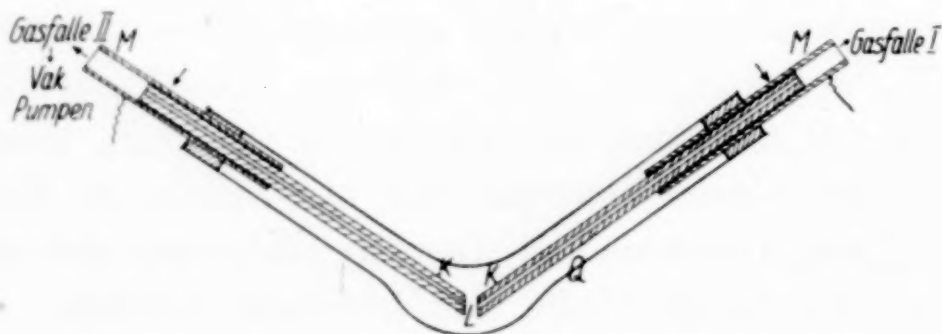


Fig. 1. Darstellung von C_2F_4 und C_2F_6 aus CF_4

In das stumpfwinkelig gebogene Quarzglasrohr Q von etwa 25 mm Durchmesser führen von beiden Enden aus zwei Kohle-

¹⁾ O. RUFF u. R. KEIM, l. c.

²⁾ Die Beobachtung entspricht der älteren, daß ein Gemisch beider Gase sich auch bei längerem Durchschlagen eines elektrischen Funkens nicht verändert, und widerspricht nicht der anderen, daß dasselbe Gemisch, aus einer Quarzkapillare austretend und in Luft verbrannt, ein wenig HF liefert.

röhrchen *K*, welche durch Gummistopfen gehalten werden. Die als Elektroden dienenden Kohleröhrchen müssen trotz gasdichten Abschlusses so beweglich bleiben, daß durch Drücken von außen ein elektrischer Lichtbogen an der mit *L* bezeichneten Stelle gezogen werden kann. Die Enden der Elektroden sind mit Kupferröhrchen *M* überzogen, an welchen die wassergekühlte Stromzuführung angebracht ist. Direkt an die Kupferröhrchen sind auf beiden Seiten des Quarzrohres die Gasfallen angeschlossen, in denen das Reaktionsprodukt kondensiert wird. Der elektrische Lichtbogen wird mit Wechselstrom betrieben (55 V. 20 Amp.).

Arbeitsweise: In der Gasfalle I befindet sich reines CF_4 , gekühlt in flüssiger Luft. Der Apparat wird evakuiert, dann der elektrische Lichtbogen gezündet. Das Evakuieren wird fortgesetzt, bis bei brennendem Lichtbogen die in der Kohle enthaltenen Gase und die Feuchtigkeit weggeschafft worden sind. Nun wird der Weg zu den Vakuumpumpen abgesperrt und das CF_4 durch den Lichtbogen geschickt. Zu dem Zweck wird die flüssige Luft von der Gasfalle I langsam entfernt und mit ihr die leere Gasfalle II gekühlt. Das Gas aus Gasfalle II wird in gleicher Weise wieder nach I zurückgeleitet. Nach 30maligem Durchleiten wird das Reaktionsprodukt fraktioniert destilliert, wozu man am besten die von RUFF und MENZEL beschriebene Quarzkolonne¹⁾ benutzt. So erhält man bei 760 mm Druck zwei flüssige Fraktionen; die erste bei etwa -130° mit der Gasdichte 88, bestehend aus praktisch reinem CF_4 ; und die zweite bei etwa -80° mit einer Gasdichte von ~ 115 , bestehend aus etwa 40 Vol.-% C_2F_6 und 60 Vol.-% C_2F_4 . Diese Zusammensetzung bestätigte eine Fluorbestimmung in der 2. Fraktion. Durch weiteres Destillieren war eine völlige Trennung der beiden Gase nicht zu erreichen. Deshalb führten wir das C_2F_4 in das weniger flüchtige $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ über und behielten das C_2F_6 als Restgas.

Ausbeuten: Bei einmaligem Durchleiten des reinen CF_4 durch den elektrischen Lichtbogen wurde, auch als es sehr langsam geschah, nur wenig $\text{C}_2\text{F}_4 + \text{C}_2\text{F}_6$ gebildet. Erst nach wiederholtem Durchleiten lieferten 1000 cm³ CF_4 etwa 240 cm³ C_2F_4 und 200 cm³ C_2F_6 .

Eine Abschätzung der thermischen Gleichgewichtslage zwischen CF_4 , C_2F_4 und C_2F_6 ist auf Grund dieser Zahlen nicht möglich. Denn der Zerfall des CF_4 ist im Lichtbogen in noch höherem Maße als rein thermisch durch die elektrische Entladung veranlaßt; zudem ist nicht

¹⁾ O. RUFF u. W. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 259.

anzugeben, wieviel CF_4 in den Lichtbogen gekommen und wieviel daran vorbeigeströmt ist. Trotzdem ist anzunehmen, daß die Spaltung des CF_4 zunächst zur Bildung von CF_3 - und CF_2 -Radikalen geführt hat, aus denen dann durch Assoziation C_2F_6 und C_2F_4 entstanden sind.

Vor einigen Jahren bereits will HUMISTON¹⁾ das C_2F_4 neben CF_4 durch direktes Fluorieren von Holzkohlen erhalten haben. Wir haben es auf diesem Wege nicht bekommen. HUMISTONS Angabe über die Siedetemperatur des C_2F_4 (-34°C) ist auch nicht richtig. Das C_2F_4 siedet bei $-76,3^\circ$. Schließlich ist in der gleichen Arbeit auch die Siedetemperatur des CF_4 mit -15°C falsch angegeben worden. Sie beträgt in Wirklichkeit -128°C . HUMISTON hat wahrscheinlich das Gemisch von höheren Kohlenstofffluoriden untersucht, welches RUFF und KEIM bei der Fluorierung von Kohlenstoff²⁾ als 5. und 6. Fraktion bezeichnet haben; es enthält höhere Kohlenstofffluoride.

$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$: Brom-2-fluor-4-äthan

Gewinnung: Das aus C_2F_4 und C_2F_6 bestehende Rohgas wurde in einem Rundkolben mit Bromwasser geschüttelt, einen Tag lang in der Sonne stehen gelassen, bei 0° mit Natronlauge vom überschüssigen Brom befreit und dann wieder in eine mit flüssiger Luft gekühlte Gasfalle gezogen. Aus einem Bad von -110° , welches das $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ und Wasser zurückhielt, wurde das C_2F_6 in ein Vorratsgefäß übergeführt. Seine Dichte entsprach der theoretischen mit 138.

Der Rückstand enthielt nach dem Auftauen bis Zimmertemperatur neben Wasser das $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ als farblose, ölige Flüssigkeit. Sie wurde mit Calciumchlorid getrocknet und nochmals destilliert. Ihr Dampf zeigte die Gasdichte 260,1 (theoretisch für $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ 259,9).

Dampfdruck des $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$

$t^\circ\text{C}$	$T^\circ\text{abs.}$	Dampfdruck	
		gemessen	berechnet
$-27,0$	246,0	24,5	25,0
$-23,0$	250,0	31,0	31,6
$-17,5$	255,5	42,0	43,8
$-11,3$	261,7	60,6	60,5
$-7,0$	265,0	71,8	71,2
$-5,8$	267,2	81,8	80,8
$-1,4$	271,6	99,7	100,3
$+1,8$	274,8	115,7	115,9
$+7,0$	280,0	151,0	149,3
$+12,5$	285,5	191,3	191,9
$+21,5$	294,5	275,8	275,5

¹⁾ B. HUMISTON, Journ. of physical Chem. **23** (1919), 572.

²⁾ O. RUFF u. R. KEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. **192** (1930), 250.

Die Drucke entsprechen der Gleichung:

$$\log p = 7,768 - 1567,0 \cdot 1/T.$$

Hieraus ergibt sich als Siedetemperatur

$$K_{p760} = + 47,6^\circ \text{C} = 320,6^\circ \text{abs.}$$

Die Verdampfungswärme errechnet sich nach DE FORCRAND zu $\lambda_s = 6793,5 \text{ cal/Mol}$ und nach CLAUSIUS-CLAPEYRON zu $\lambda_s = 7165,9 \text{ cal/Mol}$.

Der Quotient $\frac{\lambda_s}{T_s}$ ist dann nach DE FORCRAND = 21,2 und nach CLAUSIUS-CLAPEYRON $\frac{\lambda_s}{T_s} = 22,3$.

Schmelztemperatur

Etwa 2 g $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ wurden in ein Glasröhrchen destilliert, in das ein dreifaches Thermoelement so eingeführt war, daß seine Lötstelle in die Substanz eintauchte. Da im Vakuum gearbeitet wurde, befand sich die Substanz unter ihrem eigenen Dampfdruck. Das Glasröhrchen wurde in ein Kältebad von -115° getaucht. Die Temperatur des Bades, welches gerührt wurde, ließen wir langsam ansteigen.

In wiederholten Versuchen wurde das Schmelzen bei $161,5^\circ \text{abs.} = -111,5^\circ \text{C} \pm 0,3^\circ$ beobachtet.

Dichte des flüssigen und festen $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$

Die Bestimmung geschah in derselben Weise wie beim C_2F_4 (s. u.). Das Gesamtgewicht von $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ wurde nach Beendigung der Messung durch Wiegen des gefüllten und leeren Pyknometers ermittelt.

Die gefundenen Werte für die Dichte des flüssigen $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ lassen sich durch die folgende Gleichung wiedergeben:

$$d = 3,055 - 0,00304 \cdot T$$

Die Dichte des flüssigen $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ errechnet sich dann beim Schmelzpunkt zu 2,564 und beim Siedepunkt zu 2,080. Das Molekularvolumen beim Schmelzpunkt beträgt demnach für flüssiges $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2 = 101,3$.

Die Dichte des festen $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, die auch wieder genau so wie beim C_2F_4 bestimmt wurde, betrug beim Schmelzpunkt 2,75. Es muß auch hier wieder darauf hingewiesen werden, daß diese Zahl ein Minimalwert ist.

C₂F₄: Tetrafluoräthylen

Darstellung aus C₂F₄Br₂ mit Zinkstaub und Eisessig: (Fig. 2). Den aus dem Kölbchen *A* langsam entwickelten Dampf von C₂F₄Br₂ führt man bei Zimmertemperatur im Kölbchen *B* durch das Gemisch von Zinkstaub und Eisessig, welches geschüttelt wird. In der mit

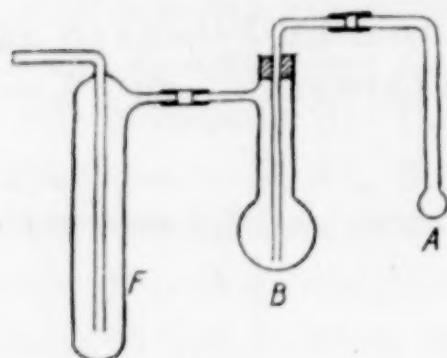


Fig. 2

flüssiger Luft gekühlten Gasfalle *F* verdichtet sich das C₂F₄ und etwas Eisessigdampf. Wenn alles C₂F₄Br₂ durch *B* hindurchgeführt ist, wird *F* auf -100° gekühlt und das C₂F₄ in ein Vorratsgefäß abgezogen.

Die Gasdichte fanden wir zu 99,7 (theoretisch 100,0).

Chemische Eigenschaften des C₂F₄: Wasser, Natronlauge, Schwefelsäure konz. greifen C₂F₄ nicht an. Metalle, wie Na, zersetzen es bei Rotglut unter lebhafter Feuererscheinung zu Metallfluorid und Kohlenstoff.

Jod-Jodkaliumlösung n/10 wirkt selbst beim Schütteln im Sonnenlicht und darauffolgenden mehrstündigen Stehenlassen nicht auf C₂F₄ ein.

Bromwasser wird beim Schütteln mit C₂F₄ entfärbt unter Bildung von C₂F₄Br₂.

Rauchende Schwefelsäure (47% SO₃) absorbiert das Gas vollständig; für 30 cm³ verwendeten wir 2 cm³ Oleum.

Dampfdruck des C₂F₄ ¹⁾

<i>t</i> ^o C	<i>T</i> ^o abs.	Dampfdruck	
		gemessen	berechnet
-132,0	141,0	10,0	10,4
-126,8	146,2	17,5	17,5
-121,5	151,5	27,0	29,3
-114,5	158,5	58,0	54,8
-104,7	168,3	120,5	120,4
-100,3	172,7	163,5	166,8
-95,8	177,2	227,5	228,7
-90,3	182,7	331,0	329,4
-86,0	187,0	432,0	431,7
-81,2	191,8	566,5	574,2

Die unter „berechnet“ angegebenen Drucke sind mit Hilfe der Gleichung

$$\log p = 7,618 - 931,9 \frac{1}{T}$$

¹⁾ Das benutzte Kupferkonstantanelement war gegen Gasthermometer geeicht.

ermittelt worden. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ist gut.

Für die Siedetemperatur des C_2F_4 ergibt sich:

$$K_p 760 = -76,3^\circ C = 196,7^\circ \text{ abs. } \pm 0,3^\circ$$

und als Verdampfungswärme nach DE FORCRAND $\lambda_s = 3934 \text{ cal/Mol}$ und nach CLAUSIUS-CLAPEYRON $\lambda_s = 4262 \text{ cal/Mol}$.

Der Quotient λ_s/T_s ist dann für das C_2F_4 nach DE FORCRAND $= 20,0$, nach CLAUSIUS-CLAPEYRON $= 21,7$.

Die Schmelztemperatur des C_2F_4 : Etwa 2 g des Gases wurden in ein Glasröhrchen destilliert, in das ein dreifaches Thermo-
element so eingeführt war, daß eine Lötstelle in die Substanz eintauchte. Da im Vakuum gearbeitet wurde, befand sich die Substanz unter ihrem eigenen Dampfdruck; unter dauerndem Klopfen an das Röhrchen wurden Zeit/Temperaturkurven aufgenommen; ihr Haltepunkt bzw. der Schmelzpunkt lag bei $-142,5^\circ C = 130,5^\circ \text{ abs. } \pm 0,5^\circ$.

Die Dichte des flüssigen und festen C_2F_4 : Eine gewogene Gasmenge wurde in ein kalibriertes Quarzglaspyknometer¹⁾ destilliert, das mit Quecksilber bei Zimmertemperatur geeicht war; dann wurde das Pyknometer abgeschmolzen. Die Menge des über dem flüssigen Fluorid als Dampf vorhandenen C_2F_4 wurde bei der Berechnung der Dichten berücksichtigt. Die Ablesungen wurden in Bädern verschiedener Temperatur gemacht.

Die gemessenen Werte für die Dichte des flüssigen C_2F_4 lassen sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$d = 2,333 - 0,00414 \cdot T$$

Hieraus errechnet sich die Dichte des flüssigen C_2F_4 beim Schmelzpunkt $= 1,793$ entsprechend $MV = 55,8$; beim Siedepunkt $= 1,519$ entsprechend $MV = 65,8$.

Die Dichte des festen Fluorids wurde ermittelt, indem das Pyknometer langsam in gekühlten Petroläther eingetaucht wurde; das Fluorid erstarrte langsam von unten her. Das Verbleiben von Gasbläschen in der Kristallmasse ließ sich selbst durch Klopfen während des Erstarrens nicht ganz vermeiden. Die gefundene Zahl 2,13 ist deshalb ein Minimalwert.

C_2F_6 : Hexafluoräthan

Das uns aus dieser Arbeit zur Verfügung stehende rohe C_2F_6 vereinigten wir mit einer größeren Menge C_2F_6 enthaltender Rohgase

¹⁾ O. RUFF u. R. KEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 183.

von unserer Arbeit über die Fluorierung des Kohlenstoffs und einem anderen noch etwas CF_3Cl enthaltenden Gasrest. Das Gasgemisch befreiten wir durch Überleiten über glühendes Molybdän von CF_3Cl , Waschen mit Natronlauge von CO_2 , nochmalige Behandlung mit Bromwasser von etwaigen Resten C_2F_4 und nochmalige sorgsame fraktionierte Destillation von CF_4 . Das so erhaltene Gas enthielt neben C_2F_6 (MG 138) noch etwas C_3F_8 (MG 184), dessen Abscheidung durch einfache Trennung nicht möglich war. Die Trennung gelang uns durch Fraktionieren über Aktivkohle am besten in folgender Weise: 5 g aktivierte körnige Erlenholzkohle wurden bei 1000° im Hochvakuum und in einem Quarzrohr vollständig entgast und dann in flüssiger Luft gekühlt. In der Kohle wurde das Gemisch von C_3F_8 und C_2F_6 kondensiert. Das Kohlegefäß war mit einem evakuierten Glaskolben von 500 cm^3 Inhalt verbunden. Zu diesem Gefäß wurde der Hahn geöffnet. Von dem Quarzrohr mit Kohle wurde die flüssige Luft entfernt, so daß es Zimmertemperatur annehmen konnte. Unter diesen Bedingungen entgaste zunächst reines C_2F_6 , während das C_3F_8 vollständig in der Kohle zurückblieb. Als sich ein konstanter Druck eingestellt hatte, wurde der zur Kohle führende Hahn geschlossen und das C_2F_6 aus dem großen Kolben in eine in flüssiger Luft gekühlte Gasfalle abgezogen. Nachdem auch diese wieder abgesperrt war, konnte das zuvor geschilderte Verfahren wiederholt werden, bis das Ansteigen der Gasdichte des von der Kohle abgezogenen Gases eine Beimengung von C_3F_8 verriet. Das nun noch in der Kohle verbliebene Gas wurde durch Erhitzen aus der Kohle in ein in flüssiger Luft gekühltes Vorratsgefäß getrieben. Nun wurden die einzelnen Fraktionen erneut auf der A-Kohle verdichtet und nochmals in derselben Weise fraktioniert. Die jetzt gefundenen Dichten waren 138,0; 138,0; 137,9; 137,9; 138,1; 138,1; 138,1.

Aus der Konstanz der Dichten dieser Fraktionen ergibt sich eindeutig die Reinheit des Gases, die auch noch analytisch sichergestellt wurde (s. u.).

Aus 1,9 g $\text{C}_2\text{F}_6 + \text{C}_3\text{F}_8$ haben wir 1,5 g reines C_2F_6 und 0,4 g etwa 65%iges C_3F_8 gewonnen.

Chemisches Verhalten des C_2F_6 : Wasser, Natronlauge, Schwefelsäure konz., Bromwasser greifen C_2F_6 nicht an. Metalle wie Natrium zersetzen das Fluorid bei Rotglut unter Feuererscheinung im wesentlichen zu Metallfluorid und Kohlenstoff.

Wolfram, Molybdän, Wolframsäure, Molybdänsäure und Kaliumjodid reagieren bis zu Temperaturen von etwa 500° nicht mit C_2F_6 . Mit Bleioxyd kann bei 1000° eine Umsetzung zu PbF_2 , CO_2 und Blei erreicht werden. Die Reaktion läßt sich nicht zu einer quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs verwerten. Selbst bei 1000° und noch öfterem Überleiten des Gases über Bleioxyd findet man nur einen kleinen Teil umgesetzt, obwohl das Quarzrohr des Apparates bereits die Bildung von SiF_4 veranlaßt hat.

Für die Bestimmung von Kohlenstoff in derartigen Fluoriden haben wir zur Zeit auch kein anderes zuverlässiges Verfahren. So ist z. B. die bei der Umsetzung mit Natrium ausgeschiedene Menge Kohlenstoff nicht quantitativ. Eine geringe Menge Kohlenstoff bildet Alkalicarbid, ein anderer Teil mit dem Sauerstoffgehalt des Metalles und Quarzrohres Carbonat, derart, daß man höchstens 80—85% Kohlenstoff als solchen bekommt. Unter diesen Umständen haben wir uns auf die Fluorbestimmung in dem Gas beschränkt.

Fluorbestimmung: Eine abgewogene Menge C_2F_6 wurde in einem Quarzrohr mit völlig entgastem Natrium zersetzt. Das Natrium befand sich in einem Eisenschiffchen. Nach beendeter Reaktion blieb ein Restdruck von 4 mm. Er stammte von nicht umgesetzten C_2F_6 . Der Gasrest ließ sich vollständig in flüssiger Luft kondensieren und wurde deshalb von der Einwaage zurückgewogen. Das übrig gebliebene Natrium wurde im Quarzrohr mit Alkohol zersetzt, das Natriumfluorid durch Zugabe von Wasser gelöst. In der filtrierten Lösung wurde das Fluor durch Fällern als CaF_2 bestimmt. Gefunden in 0,2089 g Gas 0,3538 g CaF_2 entsprechend 82,48% F (berechnet 82,61% F).

Dampfdruck des C_2F_6

$t^\circ C$	$T^\circ \text{ abs.}$	Dampfdruck	
		gemessen	berechnet
—116,3	156,7	59,5	—
—112,0	161,0	83,0	—
—104,8	168,2	145,5	—
— 99,3	173,7	210,5	216,3
— 95,9	177,1	271,5	270,4
— 93,3	179,3	317,0	309,0
— 90,5	182,5	378,5	378,5
— 87,4	185,6	455,0	455,0
— 84,5	188,5	536,5	537,0
— 81,8	191,2	624,0	625,0
— 77,5	195,5	789,0	789,0

Die unter „berechnet“ angegebenen Drucke sind mit Hilfe der Gleichung

$$\log p = 7,376 - 875,7 \cdot 1/T$$

ermittelt worden und stimmen gut mit den gemessenen Werten überein.

Für die Siedetemperatur des C_2F_6 ergibt sich:

$$K_{p\ 760} = 194,9^\circ \text{ abs.} = -78,1^\circ \text{ C} \pm 0,3^\circ$$

und als Verdampfungswärmen nach DE FORCRAND $\lambda_s = 3892,2 \text{ cal/Mol}$ und nach CLAUSIUS-CLAPEYRON $\lambda_s = 4004,6 \text{ cal/Mol}$. Der Quotient $\frac{\lambda_s}{T_s}$ beträgt nach DE FORCRAND = 20,0; nach CLAUSIUS-CLAPEYRON = 20,5.

Die Schmelztemperatur des C_2F_6 wurde wie beim C_2F_4 bestimmt. Der Schmelzpunkt wurde dabei zu $-100,5^\circ \text{ C} = 172,5^\circ \text{ abs.} \pm 0,5^\circ \text{ C}$ ermittelt.

Die Dichte des flüssigen und festen C_2F_6 : Die Bestimmung geschah wie beim C_2F_4 (s. o.).

Die gemessenen Werte für die Dichte des flüssigen C_2F_6 lassen sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$d = 2,399 - 0,00406 \cdot T.$$

Hieraus errechnet sich die Dichte des flüssigen C_2F_6 beim Siedepunkt = 1,607; entsprechend $MV = 85,9$.

Die Dichte des festen C_2F_6 beim Schmelzpunkt ist 1,85 entsprechend $MV = 74,7$.

Zusammenfassung

Die Umsetzung des außerordentlich temperaturbeständigen und reaktionsträgen CF_4 mit Natrium führt stets direkt zur Bildung von NaF und C . Eine solche mit Kohlenstoff ist im elektrischen Lichtbogen zwischen Kohleelektroden zu erreichen; es bilden sich C_2F_4 und C_2F_6 . Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des C_2F_4 , $C_2F_4Br_2$ und C_2F_6 werden mitgeteilt. Das C_2F_4 ist im chemischen Verhalten ähnlich dem C_2H_4 ; das C_2F_6 ähnlich dem CF_4 . Die physikalischen Eigenschaften der neuen Stoffe, verglichen mit denjenigen des CF_4 , sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

	CF ₄ ¹⁾	C ₂ F ₆	C ₂ F ₄	C ₂ F ₄ Br ₂
log p	$= 5,04420 - \frac{701,73}{T}$ $+ 1,75 \cdot \log T$ $- 0,0076715 \cdot T$	$7,376 - 875,7 \cdot \frac{1}{T}$	$7,618 - 931,9 \cdot \frac{1}{T}$	$7,768 - 1567,0 \cdot \frac{1}{T}$
Siedepunkt K _{p 760} ° abs.	145,2	194,9	196,7	320,6
Verdampfungs- wärme cal/Mol	2947	4004,6	4262	7165,9
TROUTONsche Konstante	20,3	20,5	21,7	22,3
Schmelzpunkt ° abs.	89,5	172,5	130,5	161,5
Dichte d. Flüssig- keit = d _{fl.} =	1,62 (f. 143° abs.)	$2,399 - 0,00406 \cdot T$	$2,333 - 0,00414 \cdot T$	$3,055 - 0,00304 \cdot T$
Dichte d. festen Stoffe beim Schmelzpunkt	d _{fest} = 1,96 (f. 81° abs.)	1,85	2,13	2,75

¹⁾ W. MENZEL u. F. MOHRY, Z. anorg. u. allg. Chem. im Druck; O. RUFF u. R. KEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 245.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1932.

Brenzcatechinatoverbindungen der Erdalkalien

Von R. SCHOLDER und M. WOLF¹⁾

Bei den Untersuchungen über Metallalkoholate und Orthosäureester fanden H. MEERWEIN und TH. BANSIN²⁾, daß die Beständigkeit der Alkoxosalze um so größer ist, je größer der Unterschied im elektrochemischen Charakter der beiden sich addierenden Alkoxyde ist. Diese Feststellung gilt nicht nur für die Alkoxosalze, sondern erfahrungsgemäß für die Bildung von Verbindungen höherer Ordnung mit komplexem Anion überhaupt. So lassen sich häufig Alkali- oder Erdalkalisalze komplexer Anionen darstellen, dagegen nicht die entsprechenden Schwermetallsalze. Umgekehrt ist die Tendenz zur Bildung stabiler komplexer Anionen mit einem Erdalkalimetall als Zentralatom außerordentlich gering. So sind die Doppeloxalate der Schwermetalle, die ein wenigstens teilweise recht beständiges Oxalatoanion enthalten, leicht darstellbar, während die entsprechenden Oxalatoverbindungen von Ca, Sr und Ba³⁾ nur unter extremen Bedingungen entstehen und noch in ziemlich konzentrierter Alkali-oxalatlösung sofort zerfallen. Aus zahlreichen Untersuchungen von R. WEINLAND, A. ROSENHEIM u. a.⁴⁾ ergibt sich, daß fast alle Schwermetalle komplexe Brenzcatechinatoanionen bilden, die an Beständigkeit die komplexen Oxalatoanionen noch übertreffen. A. ROSENHEIM und F. LEHMANN⁵⁾ stellten auch Brenzcatechinatoverbindungen des Berylliums dar; R. WEINLAND und W. DENZEL⁶⁾ beschrieben die Verbindung $[\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}_2 \cdot 1,5 \text{ NH}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}$. Die Darstellung entsprechender Alkalisalze der Dibrenzcatechinatomagnesiumsäure gelang nicht.

¹⁾ Dissertation M. WOLF, Erlangen 1930.

²⁾ H. MEERWEIN u. TH. BANSIN, Lieb. Ann. **476** (1929), 113.

³⁾ R. SCHOLDER, E. GADENNE u. H. NIEMANN, Ber. **60** (1927), 1489.

⁴⁾ Vgl. R. WEINLAND, Komplexchemie 2. Aufl. und P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl.

⁵⁾ A. ROSENHEIM u. F. LEHMANN, Lieb. Ann. **440** (1924), 153.

⁶⁾ R. WEINLAND u. W. DENZEL, Ber. **47** (1914), 737.

I. Saure Erdalkalibrenzcatechinate

Saures Calciumbrenzcatechinat. Nach C. BÖTTINGER¹⁾ erhält man aus einer mit Brenzcatechin versetzten CaCl_2 -Lösung bei Zusatz von Ammoniak eine weiße kristalline Fällung von der Formel $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H})_2$. Nach unseren Versuchen enthält die Verbindung jedoch $3\frac{1}{2}$ Mol H_2O · 2,8 g CaCl_2 und 5,6 g Brenzcatechin in 150 cm^3 H_2O wurden mit 50 cm^3 Ammoniaklösung (10 cm^3 NH_3 konz. + 40 cm^3 H_2O) versetzt. Die Verbindung scheidet sich sofort nadlig-kristallin ab. Sie wurde mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

(I)	$\text{Ca}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Ber. Ca 12,48	C 44,86	H 5,34
		Gef. „ 12,41	„ 44,01	„ 5,24

Auch aus siedender Lösung und unter Änderung der molaren Verhältnisse wurde stets das $3\frac{1}{2}$ Hydrat erhalten.

Saures Strontiumbrenzcatechinat. Zu 300 cm^3 Strontiumhydroxydlösung (enthaltend 1,5 g SrO) gibt man 9 g Brenzcatechin. Weiße, verfilzte Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

(II)	$\text{Sr}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Ber. Sr 22,65	C 37,24	H 4,95
		Gef. „ 23,08	„ 37,69	„ 5,05

Saures Bariumbrenzcatechinat. Fällt aus einer Lösung von 5 g BaO in 200 cm^3 Wasser nach Zugabe von 12 g Brenzcatechin in Form weißer Stäbchen aus.

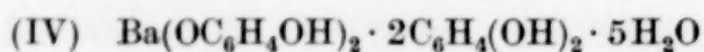
(III)	$\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ber. Ba 29,65	C 31,07	H 4,74
		Gef. „ 29,91	„ 31,30	„ 4,67

Gibt man zu einer Bariumhydroxydlösung weniger Brenzcatechin, als dem Verhältnis $\text{Ba} : \text{Brenzcatechin} = 1 : 2$ entspricht, so fällt neutrales Bariumbrenzcatechinat (vgl. später) aus. Geht man andererseits mit dem Brenzcatechinzusatz über das Verhältnis $1 : 6$ hinaus, so scheidet sich das nachfolgend beschriebene übersaure Ba-Brenzcatechinat ab. Bei dem Versuch, die Verbindung (III) bei 110° zu entwässern, sublimierte bereits Brenzcatechin ab (ebenso bei der Ca- und Sr-Verbindung).

Übersaures Barium- und Strontiumbrenzcatechinat. Die Bariumverbindung scheidet sich aus einer Lösung von 2,2 g BaO und 11,2 g Brenzcatechin in 100 cm^3 Wasser in Form rhomboedrischer, gestreifter Plättchen aus. Man wäscht einmal mit eiskaltem Wasser und trocknet zwischen Filtrierpapier in der Presse.

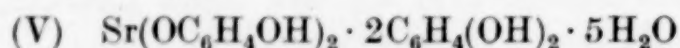
¹⁾ C. BÖTTINGER, Chem.-Ztg. 19 (1895), 23.

Die Verbindung kann aus nahezu kaltgesättigter Brenzcatechinslösung umkristallisiert werden.



Ber.	Ba	20,65	C	43,29	H	4,78
Gef.	„	20,52	„	43,30	„	4,37

Zur Darstellung der Sr-Verbindung gibt man zu kaltgesättigter $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Lösung Brenzcatechin im Verhältnis Sr : Brenzcatechin = 1 : 22. Die Verbindung kristallisiert langsam in rhomboedrischen Plättchen aus.

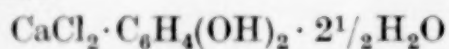


Ber.	Sr	14,23	C	46,77	H	5,23
Gef.	Sr	14,36	„	47,38	„	5,31

Man kann die sauren Erdalkalibrenzcatechinate auch als freie Dibrenzcatechinosäuren formulieren $[\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}_2$ mit der wahrscheinlichen Koordinationszahl 4. Die übersauren Verbindungen von Ba und Sr stellen eine Form dar, wie sie schon mehrfach bei Metallbrenzcatechinaten beobachtet wurde.¹⁾

Das freie Brenzcatechin übernimmt hier wahrscheinlich die Stelle des Wassers in einem Aquokation.²⁾

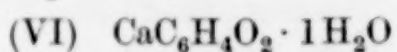
Wir fanden zufällig bei dieser Untersuchung eine derartige Verbindung von Calciumchlorid mit Brenzcatechin. Aus einer warmen Lösung von 100 g CaCl_2 in 100 cm³ H_2O , die mit 10 cm³ kaltgesättigter Brenzcatechinslösung versetzt war, schied sich die Verbindung nach 2tägigem Stehen in breiten Nadeln ab, die zwischen Filtrierpapier abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet wurden.



Ber.	Ca	15,09	Cl	26,65	C	27,17	H	4,15
Gef.	„	15,23	„	26,65	„	27,37	„	4,53

II. Neutrale Erdalkalibrenzcatechinate

Calciumbrenzcatechinat. Gibt man zu einer Lösung von 5,5 g CaCl_2 und 5,5 g Brenzcatechin in 50 cm³ Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 45 cm³ 25%ige Kalilauge, so entsteht eine starke Fällung des sauren Brenzcatechinats. Dieses geht bei Zugabe von weiteren 40 cm³ 25%iger Lauge wieder in Lösung. Erhitzt man nunmehr zum Sieden, so fällt das neutrale Brenzcatechinat in glitzernden Plättchen aus. Mit H_2O gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.



Ber.	Ca	24,09	C	43,35	H	3,90
Gef.	„	24,03	„	43,14	„	3,94

¹⁾ Z. B.: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{OK}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ vgl. R. WEINLAND, „Komplexverbindungen“ 2. Aufl. S. 461.

²⁾ R. WEINLAND, Ber. 47 (1914), 2244.

Des öfteren wurde beobachtet, daß bei der Wiederauflösung des sauren Brenzcatechinats in Lauge schon bei gewöhnlicher Temperatur, bevor völlige Lösung eingetreten war, die Ausscheidung des neutralen Brenzcatechinats eintrat.

Strontiumbrenzcatechinat. Scheidet sich aus einer Lösung von 1,5 g SrO in 300 cm³ Wasser nach Zusatz von 3 g Brenzcatechin in zu Rosetten aggregierten Plättchen aus.

(VII) $\text{SrC}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Sr 33,87	C 27,84	H 4,28
	Gef.	„ 33,93	„ 28,07	„ 4,50

Bariumbrenzcatechinat. Zu einer heißen Lösung von 10 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 100 cm³ Wasser gibt man eine siedende Lösung von 4,5 g Brenzcatechin in 100 cm³ Wasser. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

(VIII) $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Ba 54,01	C 28,30	H 1,96
	Gef.	„ 54,03	„ 28,48	„ 1,91

Außer dem Halbhydrat wurde aus einer mit Eis gekühlten Lösung (100 cm³ H₂O mit 2,2 g BaO und 1,6 g Brenzcatechin in 10 cm³ H₂O) ein Tetrahydrat erhalten.

$\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Ba 43,29	C 22,68	H 3,80
	Gef.	„ 43,34	„ 22,92	„ 3,68

Bei der Entwässerung verliert diese Verbindung 14,2% H₂O = 2½ Mol H₂O auf 1 Ba. Man gelangt also auf diese Weise zu einem 1½-Hydrat.

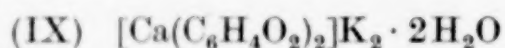
III. Alkali-Calciumbrenzcatechinate

Allgemeines. Gibt man zu einer wäßrigen Lösung von Calciumchlorid, die auf 1 Ca mindestens 2 Mol Brenzcatechin enthält, 50%ige Kalilauge, so scheidet sich zunächst das saure Calciumbrenzcatechinat ab. Gibt man mehr konzentrierte Lauge zu, so geht der Niederschlag wieder völlig in Lösung. Die Abscheidung der in dieser Lösung enthaltenen komplexen Alkali-Calciumbrenzcatechinatoverbindungen kann wegen ihrer außerordentlichen Löslichkeit nur durch weitere Zugabe von viel 50%iger Lauge oder von festem Alkali erzwungen werden. Die abgeschiedenen, gut kristallisierten Salze können nicht mit Wasser gewaschen werden und müssen daher durch Pressen zwischen Filtrierpapier oder auf Ton von der Mutterlauge befreit werden, zumal auch das Waschen mit organischen Lösungsmitteln nur in einzelnen Fällen möglich ist. Es gelingt daher nicht, die Salze restlos von der anhaftenden konzentrierten Lauge zu befreien, weshalb der Prozentgehalt an Alkali stets etwas zu hoch gefunden wurde. Ferner ergab sich, daß eine ganze Reihe

verschiedener Typen existiert, deren Darstellungsbedingungen sich oft nur wenig unterscheiden. Auch das mikroskopische Bild gibt keine Auskunft, ob eine einheitliche Verbindung oder ein Gemenge ausgefällt wurde, da fast alle Verbindungen in Form von Nadeln oder Stäbchen kristallisieren.

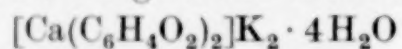
Bekanntlich ist alkalische Brenzcatechinelösung sehr luftempfindlich. In erhöhtem Maße gilt dies für die isolierten, feuchten Alkali-Calciumbrenzcatechinate, die sich auf dem Tonteller an der Luft nach kurzer Zeit tiefschwarz färben unter gleichzeitiger starker Erhitzung. Deshalb wurden diese Tonteller nach dem Aufstreichen des Niederschlages sofort in einen Schwefelsäureexsikkator gebracht, der dann mehrfach evakuiert und wieder mit Stickstoff gefüllt wurde. Trotzdem wurde gelegentlich beobachtet, daß auch ein völlig trockenes Präparat beim späteren Luftzutritt weitgehende Autoxydation unter Erhitzung erlitt. Für die Analyse wurde das Brenzcatechin durch halbstündiges Kochen mit etwa 10%iger H_2O_2 -Lösung zerstört.

Kalium-Calciumdibrenzcatechinat. Die warme Lösung von 12 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 28 g Brenzcatechin in 35 cm³ H_2O wird mit 90 cm³ Kalilauge (hergestellt aus einer KOH-Lösung von 400 g KOH und 300 cm³ H_2O durch Verdünnen mit H_2O 1 : 1) versetzt und die klare Lösung mit 150 cm³ 50%iger Kalilauge gefällt. Plättchen.



Gef.	Ca : K = 1 : 2,19, 2,14, 2,05 ¹⁾	Ca	10,43, 10,95	K	22,20, 21,92	H_2O	8,92
	Ber.	„	10,81	„	21,08	„	9,73

Das Tetrahydrat dieser Verbindung erhält man, wenn man eine auf 10° gekühlte Lösung von 8 g Calciumacetat, 25 g Brenzcatechin, 40 cm³ H_2O und 40 cm³ konzentrierter Kalilauge (400 g KOH, 300 cm³ H_2O) mit 80 cm³ der konzentrierten Lauge unter Kühlung fällt. Stabförmige, sechseckige Kristalle.

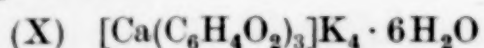


Gef.	Ca : K = 1 : 2,08, 2,16, 2,08	Ca	9,67, 9,54	K	19,77, 20,05	H_2O	17,55
	Ber.	„	9,87	„	19,25	„	17,23

Kalium-Calciumtribrenzcatechinat. Eine Lösung von 4,5 g CaCl_2 , 24,4 g Brenzcatechin, 50 cm³ H_2O und 50 cm³ 50%iger Kalilauge wird in eine Kristallisierschale gegossen, deren Boden mit Stangen von Ätzkali bedeckt ist. Im Exsikkator unter N_2 kristallisiert in wenigen Tagen eine verfilzte Schicht von 1 cm langen Nadeln aus. Diese Schicht wird abgehoben, in eine Porzellannutsche ohne Filtrierpapier gebracht und mit der Mutterlauge, die durch ein feines Glasfilter zuvor klar filtriert wurde, gewaschen, um anhaftende

¹⁾ Verhältniszahlen von verschiedenen Darstellungen.

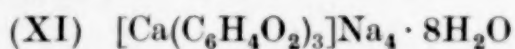
kleinste Teilchen des zerfallenen KOH zu entfernen, zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt und auf Ton über H_2SO_4 unter N_2 getrocknet.



Ber.	Ca	6,38	K	24,88	C	34,36	H	3,85
Gef.	„	6,22	„	25,19	„	33,91	„	3,76

Offenbar existiert auch ein 10-Hydrat der Verbindung. Es fällt aus einer auf 0° gekühlten Lösung von 8 g Calciumacetat, 25 g Brenzcatechin, 30 cm^3 H_2O , 40 cm^3 50%iger Kalilauge bei Zugabe von 75 cm^3 50%iger Kalilauge von 8° aus. Gef. $\text{Ca}:\text{K} = 1:4,25$; $\text{Ca} = 5,72\%$; $\text{K} = 23,74\%$.

Natrium-Calciumtribrenzcatechinat. Kristallisiert im Exsikkator in feinen Nadeln aus einer Lösung von 5,4 g CaCl_2 , 24,4 g Brenzcatechin, 40 cm^3 H_2O und 40 cm^3 50%iger Natronlauge aus.

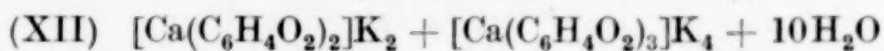


Ber.	Ca	6,67	Na	15,32	C	35,98	H	4,70
Gef.	„	6,66	„	15,59	„	35,67	„	5,12

Das 12-Hydrat der Verbindung läßt sich aus der stark gekühlten alkalischen Calciumbrenzcatechinlösung unter intensiver Kühlung mit 50%iger Natronlauge mikrokristallin ausfällen.

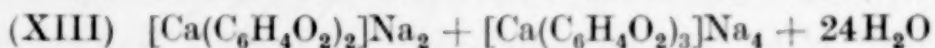
$[\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{Na}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Ca	5,96	Na	13,68	C	32,13
	Gef.	„	5,95	„	14,96	„	31,86

Alkali-Calciumbrenzcatechinate mit $\text{Ca}:\text{Brenzcatechin} = 1:2,5$. Kaliumsalz. 5,4 g CaCl_2 in wenig H_2O gelöst, werden mit Lauge als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gefällt. Dieses wird in 50 cm^3 H_2O unter Zugabe von 24,4 g Brenzcatechin und 60 cm^3 kaltgesättigter Kalilauge gelöst. Die Verbindung scheidet sich in schönen Kristallen im Verlauf von 10 Tagen aus (Exsikkator).



Ber.	Ca	7,74	K	22,67	C	34,78	H	3,90
Gef.	„	7,54	„	23,50	„	34,43	„	3,95

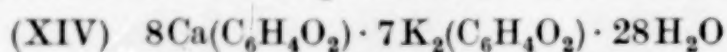
Natriumsalz. Zu einer 60° heißen Lösung von 1,9 g CaCl_2 , 13 g Brenzcatechin, 15 cm^3 H_2O und 15 cm^3 50%iger Natronlauge gibt man 15 cm^3 50%iger Natronlauge. Es entsteht sofort eine Fällung feiner Würfelchen, die sogleich abgesaugt werden muß, da die Würfelchen beim Stehen in Stäbchen übergehen. Die Masse ist schmierig und schwer von der Mutterlauge zu befreien.



Ber.	Ca	6,73	Na	11,59	C	30,24	H	5,59
Gef.	„	6,80	„	13,0	„	29,09	„	5,40

Kalium-Calciumbrenzcatechinat mit $\text{Ca}:\text{Brenzcatechin} = 8:15$. Aus einer heiß dargestellten Lösung von 3,6 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 8,4 g Brenzcatechin $[\text{Ca}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = 1:4,75]$, 11 cm^3 H_2O

und 15 cm³ 50%iger Kalilauge scheidet sich die Verbindung bei Kühlung auf 20° nach Zugabe von 75 cm³ 50%iger Kalilauge allmählich ab. Mikrokristalline sechseckige Plättchen. Kurz mit Alkohol und Äther gewaschen und dann abgepreßt.



Ber. Ca : K : C : H = 1 : 1,75 : 11,25 : 14,5 Ca 10,22 K 18,39 C 36,10 H 3,88
Gef. Ca : K : C : H = 1 : 1,82 : 11,40 : 15,8 „ 10,65 „ 18,86 „ 36,44 „ 4,65

Dieselbe Zusammensetzung findet man auch bei wesentlicher Änderung der Mengenverhältnisse, so daß an der Einheitlichkeit der kristallinen Abscheidung nicht gezweifelt werden kann. Nicht ganz gesichert erscheint lediglich der Wassergehalt.

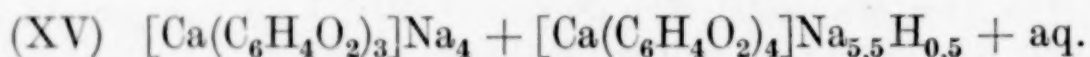
Natrium-Calciumbrenzcatechinat mit Ca : Na : Brenzcatechin = 1 : 5 : 3,5. Zu 24 g saurem Calciumbrenzcatechinat (I) und 36 g Brenzcatechin gibt man 60 cm³ H₂O und 100 cm³ 50%iger Natronlauge. Das Gemisch wird 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Aus dem heißen Filtrat — es bleibt ein erheblicher Rückstand — kristallisieren über Nacht sehr schöne Nadeln.

Gef. 5,77; 5,68 % Ca. 16,82; 16,61 % Na. Ca : Na = 1 : 5,09

Bei einer Wiederholung des Versuches mit 40 statt 60 cm³ Wasser wurde nach 1½stündigem Kochen filtriert. Über Nacht schieden sich aus dem Filtrat im Eisschrank große Nadeln aus.

Gef. 5,11% Ca; 14,06% Na; 31,63% C 5,96% H
Ca : Na : C : H = 1 : 4,79 : 20,67 : 46,4

Es kommen also auf 1 Ca 3½ Mol Brenzcatechin und 4,75 Na. Daraus ergibt sich in Analogie zu den Verbindungen (XII) und (XIII) die Formulierung



Man erhält auch auf ganz anderem Wege eine einheitliche Kristallabscheidung mit dem Verhältnis Ca : Na = 1 : 5. Schüttelt man ein Gemisch von 12 g Ca(NO₃)₂ · 4H₂O mit 28 g Brenzcatechin, 30 cm³ H₂O und 50 cm³ 50%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur während einer Nacht, so erhält man eine scheinbar einheitliche Kristallisation mit dem Atomverhältnis Ca : Na = 1 : 4,22. Löst man nun die Hälfte des noch feuchten Kristallbreis nach dem Absaugen in einer heißen Lösung von 6 g NaOH und 2,5 g Brenzcatechin in 40 cm³ H₂O, so scheidet sich aus dem Filtrat über Schwefelsäure eine einheitlich nadlige Kristallisation ab.

Gef. 5,71 % Ca. 17,02 % Na. Ca : Na = 1 : 5,19

Schüttelt man endlich die Hälfte des zuerst angegebenen Ansatzes (24 g saures Calciumbrenzcatechinat usw.) bei gewöhnlicher

Temperatur 5 Stunden, so ergibt die einheitliche Kristallisation das Verhältnis $\text{Ca} : \text{Na} = 1 : 5,05$ (gef. 5,32% Ca; 15,32% Na).

Bei anderen Schüttelversuchen mit wechselndem Ansatz wurden für 1 Ca die Na Verhältniszahlen 4,18, 4,22, 4,25, 4,41 gefunden. Es entstehen offenbar Gemische von δ Na-Calciumtribrenzcatechinat mit einer Na-Verbindung vom Typus (XV). Die Versuche ergeben eindeutig die Zahl 5 als obere Grenzzahl für Natrium (bezogen auf 1 Ca).

Umkristallisationsversuche. Versuche, die nach der Schüttelmethode (vgl. oben) gewonnenen kristallinen Produkte aus alkalischen, brenzcatechin-haltigen Lösungen umzukristallisieren, ergaben, daß in diesen Lösungen offenbar Gleichgewichte verschiedener Brenzcatechinatoanionen vorliegen, die sich in Abhängigkeit von der Temperatur des Umkristallisierens, von der Menge der umzukristallisierenden Substanz, der Menge und Zusammensetzung des Lösungsmittels (Wasser, NaOH, Brenzcatechin) sehr leicht verschieben. Aus den Filtraten wurden stets scheinbar einheitliche nadlige Kristallisationen erhalten, deren Verhältniszahl $\text{Ca} : \text{Na}$ ständig wechselte und keineswegs ganzzahlig war. Die gefundenen Verhältniszahlen für Na, bezogen auf 1 Ca, lagen zwischen 3 und 5. (Gef. 3,26, 3,65, 3,89, 4,32, 4,46, 5,19, 5,25. Der Überschuß über 3,0 bzw. 5,0 ist auf anhaftende Mutterlauge zurückzuführen.) Offenbar erhält man beim Umkristallisieren sehr leicht Gemische verschiedener Verbindungen. Man könnte schließlich auch die Bildung von Mischkristallen vermuten.

Konstitution und Eigenschaften der Verbindungen

Die sauren Erdalkalibrenzcatechinate (I—III) können, wie schon früher bemerkt, als freie Dibrenzcatechinosäuren $[\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}_2$ formuliert werden. Sie sind in Wasser nur mäßig löslich mit alkalischer Reaktion. Daraus ergibt sich, daß diese Verbindungen in Lösung hydrolytische Spaltung erleiden nach



Dagegen enthalten die Alkali-Calciumbrenzcatechinate recht stabile komplexe Brenzcatechinato-Calciumanionen. Offenbar wird das vorstehende Hydrolysgleichgewicht durch Zusatz von viel Alkali, d. h. OH-Ionen, nach links verschoben unter gleichzeitiger Bildung von Alkalisalzen der komplexen Säuren. Die Verbindung (IX) enthält ein Dibrenzcatechinato-Ca-Anion, (X) und (XI) ein Tribrenzcatechinatoanion, während die Verbindungen (XII) und (XIII) am besten als Doppelverbindung mit Di- und Tribrenzcatechinatoanion geschrieben werden. Derartige Mischtypen findet man auch bei den Brenzcatechinatoverbindungen der Schwermetalle ziemlich häufig.

Ebenso sind auch die Verbindungen (XIV) und (XV) als Mischtypen aufzufassen. (XIV) muß neben dem Dibrenzcatechinatoanion

ein zweikerniges Anion von der Form $[\text{Ca}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]''$ enthalten, wie es auch bei den Oxalatokomplexen der Erdalkalien gefunden wurde.¹⁾ Bei (XV) und ebenso bei den Verbindungen mit dem Verhältnis $\text{Ca} : \text{Na} = 1 : 5$ muß als Teilkomponente neben dem Tribrenzcatechinatoanion noch ein Tetrabrenzcatechinatoanion angenommen werden.

Die Festlegung der Koordinationszahl des Calciums in diesen Verbindungen ist unsicher, weil der koordinative Wert des Brenzcatechins nicht feststeht. Nach H. REIHLEN²⁾ soll zwar allgemein das Hydroxylsauerstoffatom im Brenzcatechin zur Nebenvalenzbetätigung nicht mehr befähigt, das Brenzcatechin also koordinativ einwertig sein, wenn der Wasserstoff des Brenzcatechins kationisch durch Metall ersetzt ist. Gegen die Allgemeingültigkeit dieser Regel spricht jedoch, wie schon R. WEINLAND und E. WALTER³⁾ betonten, die Existenz der wasserfreien Verbindungen $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \text{MgNH}_4$; MnK und $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{Ba}$, in denen das Zentralatom zweifellos die Koordinationszahl 6 (3wertiges Cr!) bzw. 4 (2wertiges Cu) hat. Demnach kann das Brenzcatechin in den komplexen Anionen sowohl eine wie auch 2 Koordinationsstellen besetzen. Das Ca kann als Zentralatom koordinativ 4- oder 6wertig sein. Danach kann man wohl für die Verbindung (IX) die Koordinationszahl 4, für das Tribrenzcatechinatoanion die Zahl 6 und endlich für das als Teilkomponente vorliegende Tetrabrenzcatechinatoanion die Koordinationszahl 4 annehmen, zumal die Zahl 8 doch recht unwahrscheinlich ist. Eine weitere Unsicherheit der genauen Formulierung der komplexen Anionen ist noch dadurch bedingt, daß über die koordinative Bindung von H_2O -Molekülen nichts gesagt werden kann. Setzt man H_2O -Moleküle in den Komplex ein, so ist eine einheitliche Formulierung mit Koordinationszahl 6 für sämtliche Anionen möglich.

Sämtliche Alkali-Calciumbrenzcatechinate sind in Wasser außerordentlich leicht löslich. Beim Kochen der Lösungen tritt Zerfall des komplexen Anions unter Abscheidung von neutralem Calciumbrenzcatechinat ein. Die verdünnte wäßrige Lösung von Kalium-Calciumdibrenzcatechinat wird durch $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sofort, durch Na_2CO_3 etwas verzögert gefällt; aus der Lösung der Tribrenzcatechinatoverbindung fällt nach Zusatz von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nicht sofort, aber doch sehr rasch Calciumoxalat aus, mit Na_2CO_3 bleibt die Lösung zunächst

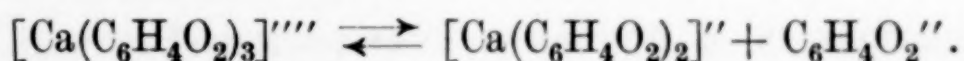
¹⁾ R. SCHOLDER, E. GADENNE u. H. NIEMANN, Ber. 1927, II, 1499.

²⁾ H. REIHLEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923), 141.

³⁾ R. WEINLAND u. E. WALTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923), 141.

klar, trübt sich jedoch nach einigen Minuten. Ammoniumoxalat und -carbonat fallen in jedem Falle sofort. Entsprechend gelang es auch nicht, die den Alkalisalzen entsprechenden Ammoniumsalze darzustellen. Bei Gegenwart von überschüssigem Brenzcatechin und Alkali in der wäßrigen Lösung sind die komplexen Anionen gegen fällende Reagenzien des Ca-Ions beständig. Man erhält umgekehrt bei Zusatz von Brenzcatechin und Alkali zu einer Aufschlammung frisch gefällten Calciumcarbonats eine klare Lösung.

Versuche, durch doppelte Umsetzung den Alkalisalzen entsprechende Schwermetallsalze darzustellen, schlugen fehl; wahrscheinlich bildet sich dabei sofort ein komplexes Schwermetall-Brenzcatechinatoanion. Dagegen fiel bei Zusatz von SrCl_2 -Lösung zu einer Lösung von Kalium-Calciumtribrenzcatechinat ein mikrokristalliner Niederschlag aus, der das Verhältnis $\text{Ca} : \text{Sr} = 1 : 1$ ergab. Es handelt sich also um das Strontiumsalz der Dibrenzcatechinsäure des Calciums. Danach liegt in der Lösung des Tribrenzcatechinats das folgende Gleichgewicht vor:



Die neutralen Erdalkalibrenzcatechinate (VI) bis (VIII) sind in Wasser ziemlich schwer löslich; am Licht verfärben sie sich grau-grün, jedoch ohne weitergehende Oxydation. Ihre Auffassung als normale Salze des Brenzcatechins ist wenig wahrscheinlich. Man kann sie wohl mit mehr Recht als Nichtelektrolyte formulieren, z. B. $[\text{H}_2\text{O} \dots \text{Ca} : (\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)]$, vielleicht auch als Selbstkomplexe in Analogie zu zahlreichen Schwermetalloxalaten.¹⁾

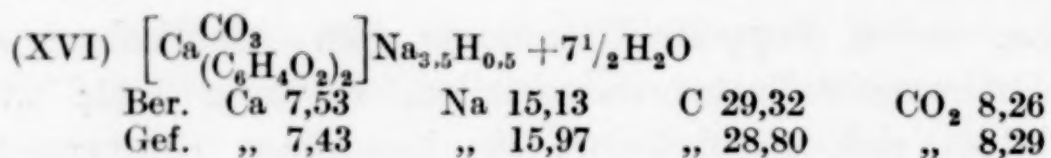
In diesem Zusammenhange sei an die Darstellung des neutralen Calciumbrenzcatechinats erinnert. Gibt man zu einer mit Brenzcatechin versetzten CaCl_2 -Lösung Natronlauge, so fällt saures Calciumbrenzcatechinat aus, das mit mehr NaOH wieder eine klare Lösung gibt. Erhitzt man die alkalische Lösung zum Sieden, so tritt offenbar Zerfall des anionischen Komplexes ein. Die entstehenden Ca-Ionen könnten dann die in der Lösung noch vorhandenen, noch nicht zersetzten Dibrenzcatechinatoanionen als Ca-Salz dieser komplexen Säure fallen.

Alkali-Strontium(Barium)brenzcatechinate. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, derartige den Ca-Verbindungen entsprechende Komplexsalze darzustellen. Vielleicht ist hier die Schwerlöslichkeit des neutralen $\text{Sr}(\text{Ba})$ -Brenzcatechinats hindernd im Weg, die die Verschiebung des Gleichgewichts in der Lösung zum neutralen Brenzcatechinat bedingt.

¹⁾ Vgl. R. SCHOLDER, Ber. 60 (1927), 1510, 1525.

Anhang: Natrium-Calcium-carbonat-dibrenzcatechinat

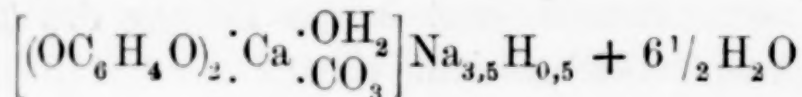
2,8 g CaCl_2 in wenig Wasser, werden mit der berechneten Menge Na_2CO_3 gefällt. Die durch Dekantieren von der Lösung befreite Fällung von CaCO_3 wird in $30 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ aufgeschlämmt und nach Zusatz von 28 g Brenzcatechin und 50 cm^3 50%iger Natronlauge 14 Stunden geschüttelt. Es findet vollständige Umsetzung zu einem einheitlich kristallinen Körper statt. Auf Ton über Schwefelsäure getrocknet.



Die Verbindung verliert bei $150\text{--}160^\circ$ $6\frac{1}{2}$ Mol H_2O .

(Ber. für $6\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$: 21,99 % Gef. 21,37 %)

Danach dürfte ein Mol H_2O zum komplexen Anion gehören. Man kommt dann mit der Formel



zur Koordinationszahl 4 für diesen interessanten Brenzcatechinato-carbonato-Mischtyp.

Zusammenfassung

1. Die sauren und neutralen Brenzcatechinate von Ca, Sr, Ba wurden dargestellt.
2. Es gelang, verschiedene Typen komplexer Alkali-Brenzcatechinatoverbindungen des Calciums darzustellen; ebenso eine Carbonato-Brenzcatechinato-Mischverbindung des Calciums.
3. Die Darstellung entsprechender Verbindungen von Sr und Ba gelang nicht.
4. Die Konstitution der Verbindungen wird diskutiert.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Halle, Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen, den 17. November 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1932.

Über die Thermokräfte in den Systemen Tellur-Schwefel und Tellur-Selen

Von A. PETRIKALN und KONST. JACOBY

Mit 2 Figuren im Text

E. BECQUEREL war der erste, der die Thermokraft des Tellurs bestimmt hat; er fand gegen 400 Mikrovolt je Grad. Eingehendere Untersuchungen hat nachher HAKEN¹⁾ angestellt, und zwar bei Tellur und Tellur-Selenlegierungen. Je nachdem wie schnell das Tellur abgekühlt wurde, fand er Thermokräfte zwischen 160 und 530 Mikrovolt. Je schneller die Abkühlung erfolgte, desto höher war die Thermokraft.

Um diese Erscheinung erklären zu können, stellt HAKEN folgende Hypothese auf: Tellur kann in zwei Modifikationen α und β vorkommen; die α -Modifikation hat eine Thermokraft nahe 160 Mikrovolt, die β -Modifikation etwa 600 Mikrovolt je Grad, wobei gewöhnliches Tellur eine Mischung von beiden Modifikationen ist. Die Umwandlungstemperatur soll 354° C, und oberhalb dieser Temperatur nur die β -Modifikation stabil sein. Aber diese Modifikationen konnten nicht auf dem Wege der thermischen Analyse nachgewiesen werden.

EXNER²⁾ und MATTHIESEN³⁾ untersuchten die Widerstände verschiedener Tellurstäbchen und fanden, daß die Erwärmungs- und Abkühlungskurven sich nicht deckten. Dieselben Resultate erhält auch HAKEN. Auch BERTHELOT und FABRE⁴⁾ sprechen von einem Umwandlungspunkt. Um diese Frage klären zu können, unternahmen COHEN und KRÖNER⁵⁾ eine Untersuchung der spezifischen Gewichte des unter verschiedenen Bedingungen abgekühlten Tellurs und kamen zur Überzeugung, daß ihre Versuchsergebnisse durch eine

¹⁾ W. HAKEN, Ann. Phys. [4] **32** (1910), 291.

²⁾ EXNER, Pogg. Ann. **158** (1876).

³⁾ MATTHIESEN, Pogg. Ann. **115** (1862), 382.

⁴⁾ BERTHELOT u. FABRE, Ann. chim. phys. [6] **14** (1888), 92; Bull. Soc. chim. Belg. **48** (1887), 692.

⁵⁾ E. COHEN u. J. E. KRÖNER, Z. phys. Chem. **82** (1913), 587.

dynamische Allotropie zwischen zwei Modifikationen zu deuten sind; es kann also nicht von einem Umwandlungspunkt die Rede sein.

An dasselbe Problem wandte sich in neuerer Zeit DAMIENS.¹⁾ Er prüfte von neuem die Ergebnisse von COHEN und KRÖNER mit sehr reinem Tellur und konnte keinen Unterschied zwischen schnell und langsam abgekühltem Tellur nachweisen. Die dynamische Allotropie hatte sich nicht behaupten können. Da DAMIENS im Vakuum arbeitete, ist es wohl möglich, daß bei früheren Untersuchungen die gelösten Gase eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielten.

Vor kurzem haben LANGE und HELLER²⁾ ein Tellur-Platinthermoelement untersucht und erhalten in der Temperaturspannungskurve einen Knick bei etwa 240° C, den sie mit der von HAKEN angegebenen Umwandlung in Zusammenhang bringen wollen.

Widerstandsmessungen beim Tellur sind von mehreren Forschern³⁾ ausgeführt worden, aber die Resultate schwanken sehr stark. KRAUS und JOHNSON⁴⁾ haben mit besonders reinem Tellur gearbeitet und erhalten bei der niedrigsten Temperatur ihrer Meßreihe (363° C) einen Widerstand von $14,8 \cdot 10^{-3} \Omega$ mit negativem Temperaturkoeffizienten.

In der vorliegenden Arbeit haben wir zum erstenmal verschiedene Tellur-Schwefellegierungen auf ihre Thermokraft untersucht; die schon von HAKEN erhaltenen Thermokräfte verschiedener Tellur-Selenlegierungen wurden teilweise wiederholt, da der Verdacht bestand, daß seine Resultate durch gelösten Wasserstoff entstellt seien. Die Untersuchungen an den Te-S- und Te-Se-Legierungen wurden mit einem älteren KAHLBAUM'schen Tellurpräparat ausgeführt. Zuletzt wurden noch einige Bestimmungen mit sehr sorgfältig nach der Methode von KRAUS und JOHNSON⁴⁾ gereinigtem Tellur wiederholt.

Versuchsmethodik

Die früheren Untersuchungen über Thermokräfte sind mit Präparaten ausgeführt worden, die durch Schmelzen in indifferenten Gasen (H₂, N₂) erhalten waren, wobei beträchtliche Gasmengen in der erstarrten Schmelze zurückbleiben und die Thermokräfte beeinflussen können. Die von mehreren Forschern benutzte HAKEN'sche

¹⁾ A. DAMIENS, Compt. rend. **174** (1922), 1344.

²⁾ B. LANGE u. W. HELLER, Phys. Ztschr. **30** (1929), 419.

³⁾ W. HAKEN, l. c.; BRIDGMAN, Proc. Americ. Acad. Soc. **52** (1917), 573; B. BECKMANN, Phys. Ztschr. **16** (1915), 59.

⁴⁾ C. A. KRAUS u. E. W. JOHNSON, Journ. of physical. Chem. **32** (1928), 1281.

Methode haben wir nach einigen Versuchen verlassen: erstens, weil diese Methode größere Stoffmengen verlangt, und zweitens, weil es uns richtiger erschien, die Präparate möglichst gasfrei zu benutzen. Aus Duranglas wurden daher eine Reihe Röhren hergestellt. An das breitere Rohr von etwa 6—7 mm Durchmesser wurde eine dickwandige Kapillare angeschmolzen, das dann später zur Aufnahme der Schmelze diente.

Nach dem Einbringen des Materials in das Röhren wurde es evakuiert und zugeschmolzen; das erweiterte Ende des Kapillarteils erwies sich als durchaus notwendig, weil nur auf solchem Wege längere Stoffzylinder in der Kapillare erhalten werden konnten. Nach dem Evakuieren und Abschmelzen wurden viele solcher Röhren in einen horizontalen elektrisch geheizten Ofen gestellt und erhitzt, bis deren Inhalt flüssig wurde; eine gute Durchmischung der Schmelzen erzielte man durch öfteres Hin- und Herbewegen der Röhren.

Sodann wurden einzelne Röhren herausgenommen und in einen vertikalen Ofen mit den Kapillaren nach unten eingehängt. Die Temperatur wurde über den Schmelzpunkt des eingefüllten Stoffs gehalten. Dank den beim Schmelzen ausgetriebenen Gasresten und dem eigenem Dampfdrucke der Schmelze konnten sich die Kapillaren nicht füllen; nun ließ man das Röhren durch den Ofen in Wasser von Zimmertemperatur fallen, wobei die flüssige Schmelze infolge der Druckverminderung schnell in die Kapillare eingesogen wurde und gleich erstarrte.

Aus diesen Kapillaren wurden nun geeignete Stücke für die weiteren Untersuchungen ausgeschnitten und unter dem Mikroskop auf Homogenität der erstarrten Schmelze geprüft (Bruchstellen!).

Der innere Kapillardurchmesser betrug etwa 1 mm. In die beiden Enden des ausgeschnittenen Kapillarröhren wurden ungefähr 2 cm lange Stücke von Chromnickeldraht eingeschmolzen, von denen dann weiter Drähte aus reinem Silber führten. Da die beiden Enden der kurzen Chromnickeldrähte sich auf derselben Temperatur befanden, so wurden die Thermokräfte gegen Silber gemessen.

Die Messungen der Thermokräfte geschahen nach der üblichen Kompensationsmethode in einem nach HAKEN ausgeführten paraffinierten Holzkasten mit einer Zwischenwand aus einer 1 cm dicken Ebonitplatte. Durch die Ebonitwand konnte man gleichzeitig 8 Röhren durchschieben und mit Paraffin befestigen. In die eine Hälfte des Kastens wurde feingestoßenes Eis mit Wasser eingefüllt,

die andere dagegen durchfloß Wasser bestimmter Temperatur aus einem größeren Behälter. Durch kräftiges Rühren wurde die Temperatur jeder Hälfte konstant gehalten.

Einige Vorversuche mit Tellur allein gaben nach der oben beschriebenen Methode Thermokräfte, die bei sehr rascher Abkühlung 430 Mikrovolt nicht überstiegen, dagegen hat HAKEN bei schnellerer Abkühlung bis 530 Mikrovolt erhalten. Es ist wohl möglich, daß HAKEN infolge des gelösten Wasserstoffs in Tellur höhere Thermokräfte erhalten hat, denn auch unsere Versuche zeigten, daß schon geringe Beimengungen von Selen oder Schwefel zum Tellur eine beträchtliche Steigerung der Thermokraft zur Folge hatten.

Die Versuche von DAMIENS¹⁾, der im Vakuum gearbeitet hat, führen uns zur Annahme, daß die HAKEN'schen Modifikationen sich nur durch Porosität und verschiedenen Gasgehalt unterscheiden. Da bei plötzlicher Abkühlung die gelösten Gase nicht entweichen können, haben wir ein gasbeladenes Tellur mit erhöhter Thermokraft. Auch HAKEN selbst hat bemerkt, daß Tellur mit geringer Beimengung eines anderen Stoffs unabhängig von der thermischen Bearbeitung immer dieselben Thermokräfte gibt.

System Tellur-Schwefel

Das System Tellur-Schwefel ist mehrfach untersucht worden.²⁾ Es ist nicht gelungen, chemische Verbindungen nachzuweisen. Nach CHIKASHIGÉ³⁾ zeigt das System ein Eutektikum bei 109° C mit 7% Te und 93% S, wobei eine Mischungsgrenze bei 2% S zu beobachten ist. LOSANA⁴⁾ gibt eine höhere Mischungsgrenze an, nämlich 5—6% S.

Die Thermokräfte gegen Silber wurden nach der oben beschriebenen Methode bestimmt; man konnte aber nicht über 30% S gehen, weil dann die Widerstände zu hohe Werte annahmen. Da die genaue Reproduktionsmöglichkeit der Messungen nicht zu erreichen war, so verzichteten wir darauf, die Resultate in Tabellen anzugeben. Das Diagramm in Fig. 1 zeigt den Gang der Thermokräfte bei wachsendem Schwefelgehalt.

¹⁾ A. DAMIENS, l. c.

²⁾ BRAUNER u. GUTBIER, Ber. **34** (1901), 2114; F. M. JAEGER u. J. B. MENKE, Z. anorg. Chem. **75** (1912), 241; G. PELLINI, Atti R. Accad. Lincei **18** (1909), 701.

³⁾ M. CHIKASHIGÉ, Z. anorg. Chem. **72** (1911), 109.

⁴⁾ L. LOSANA, Gazz. chim. Ital. **53** (1923), 396.

Man sieht, daß die Thermokraft zuerst schnell ansteigt, ein Maximum erreicht, und dann wieder kleiner wird. Das Maximum wird bei der Mischungsgrenze erreicht, die von CHIKASHIGÉ bei 2% Schwefel angegeben ist; aus unseren Messungen folgt die Mischungsgrenze bei 1,5 bis 1,6% Schwefelgehalt. Parallel wurden auch die Widerstände bei Zimmertemperatur bestimmt; bei der Mischungsgrenze entsteht in der Kurve ein Knick, worauf sie wieder, wenn auch langsamer, steigt.

Daß an der Mischungsgrenze in der Widerstandskurve ein Knick vorhanden ist,

scheint eine Regel zu sein, die man auf Grund von GUERTLER's¹⁾ Versuchen voraussagen kann. Auch KRAUS und JOHNSON²⁾ haben die Widerstände verschiedener Tellur-Schwefelmischungen bestimmt, aber nur in flüssiger Phase.

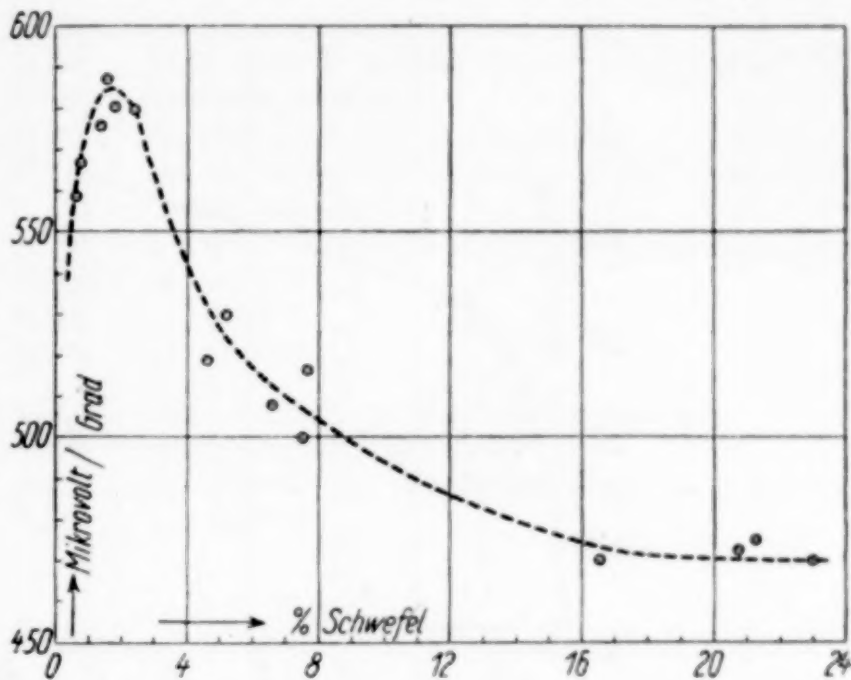


Fig. 1

Die Thermokräfte der Tellur-Schwefellegierungen

System Tellur-Selen

Das Schmelzdiagramm nach LOSANA³⁾ zeigt in seinem ganzen Verlauf nur Mischkristalle, so daß in der Thermokraftkurve kein Maximum zu erwarten ist. Der erste, der die Thermokraft von Tellur-Selenlegierungen untersucht hat, war HAKEN; seine Messungen umfassen eine Mischungsreihe von 2—50% Se, aber leider zeigen die Resultate sehr große Streuung. Nach unseren Versuchen ist, wie aus Fig. 2 zu ersehen, nach anfänglichem raschen Ansteigen der Thermokraftkurve ein fast lineares Weitergehen zu beobachten, und bei 40% Se erreicht die Thermokraft 700 Mikrovolt. In derselben Figur sind auch die HAKEN'schen Daten eingetragen. Es sieht so aus, als ob die Thermokräfte der Tellur-Selenlegierungen zwischen

¹⁾ W. GUERTLER, Z. anorg. Chem. **51** (1906), 397.

²⁾ C. A. KRAUS u. E. W. JOHNSON, l. c.

³⁾ L. LOSANA, l. c.

der Thermokraft des reinen Tellurs und der Selenmodifikation II liegen, bei der WEIDERT¹⁾ eine Thermokraft von 1000 Mikrovolt angibt. HAKEN erwartete im Tellur-Selensystem in Anbetracht der drei Selenmodifikationen denselben Effekt wie beim reinen Tellur,

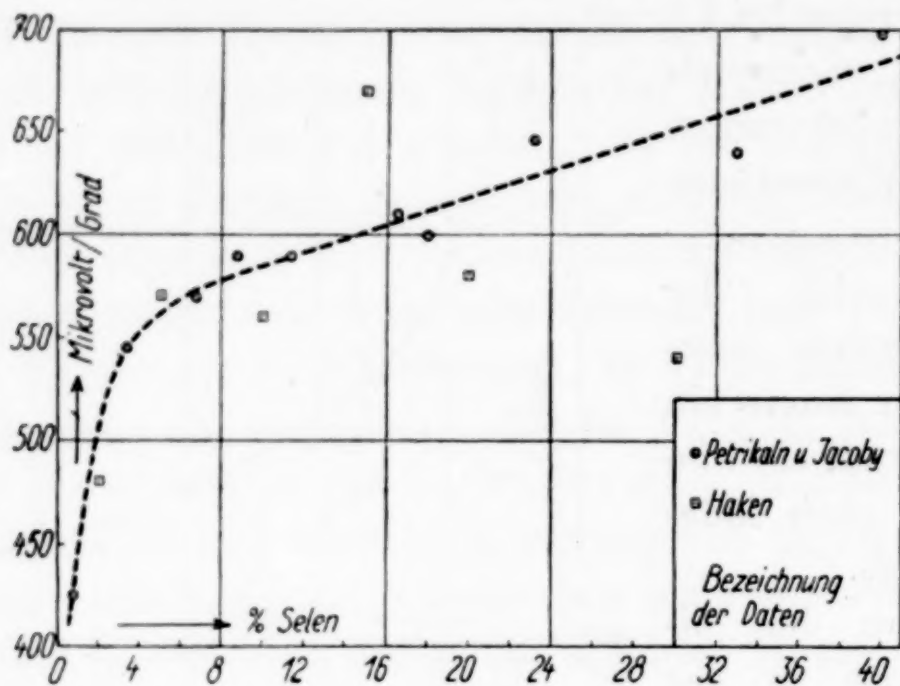


Fig. 2

Die Thermokräfte der Tellur-Selenlegierungen

nämlich eine Abhängigkeit der Thermokraft von der thermischen Vorbearbeitung, konnte aber eine solche Abhängigkeit nicht nachweisen; nur einige Proben gaben nach plötzlicher Abkühlung einen Zuwachs der Thermokraft.

Tellur „Kahlbaum“ und Tellur „rein“

Als der frühere Vorrat an Tellur für die obigen Versuche erschöpft war, wurde weiter mit einer neuen Anschaffung von Tellur „Kahlbaum“ gearbeitet; aber bald zeigte es sich, daß zwischen dem älteren und dem jetzigen Präparat recht große Unterschiede in den Eigenschaften bestehen. Um einen Einblick in die weiteren Verwendungsmöglichkeiten zu haben, wurden zuerst die Thermokräfte und Widerstände des Tellurs „Kahlbaum“ bei verschiedener thermischer Bearbeitung gemessen. Zur gleichen Zeit wurde ein Teil sehr sorgfältig nach dem Verfahren von KRAUS und JOHNSON²⁾ chemisch gereinigt und nachher zweimal im Vakuum überdestilliert; dieses Präparat bezeichnen wir hier als „rein“. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

¹⁾ F. WEIDERT, Ann. Phys. 18 (1905), 811.

²⁾ C. A. KRAUS u. E. W. JOHNSON, l. c.

Nr.	Tellur- präparat	Thermokraft Mikrovolt per Grad	Spezifischer Widerstand in Ohm	Thermische Bearbeitung
11	„Kahlbaum“	432	0,35	Sehr schnell gekühlt (in H ₂ O abgeschreckt)
7	„	544	0,34	Schnell gekühlt
10	„	503	0,30	An der Luft schnell erkaltet
8	„	573	0,15	Im elektrischen Ofen ab 430° C sehr lang- sam erkaltet
18	„	540	0,18	Ab 445° C im Woodofen langsam erkaltet
19	„	485	0,05 ?	„ 400° C „ „ „ „
20	„	577	0,25	„ 350° C „ „ „ „
21	„	553	0,17	„ 300° C „ „ „ „
26	„rein“	370	1,50 ?	Sehr schnell in H ₂ O abgeschreckt
27	„	330	0,34	Mäßig schnell gekühlt
24	„	300	0,35	Ab 250° C im Woodofen langsam erkaltet
25	„	260	0,35	„ 420° C „ „ „ „

Aus den Daten der Tabelle ersieht man, daß die Thermokräfte im allgemeinen höher sind als beim früheren Präparat, wo man nicht über 430 Mikrovolt messen konnte; doch findet man auch, daß entgegen den Resultaten HAKEN's¹⁾ die thermische Bearbeitung keinen großen Einfluß hat. Auch die schnell gekühlten Proben zeigen durchweg keine höheren Mikrovoltwerte als die sehr langsam erkalteten.

Die spezifischen Widerstände bei Zimmertemperatur zeigen Schwankungen, bleiben jedoch der Größenordnung nach dieselben (etwa 0,35 Ohm). Tellur „rein“ zeigt kleinere Werte der Thermokräfte; hier scheint es wohl, daß die schneller gekühlten Proben höhere Thermokräfte aufweisen, so daß man im Mittel für reines Tellur etwa 300 Mikrovolt annehmen kann. Die spezifischen Widerstände sind recht konstant und schwanken um 0,35 Ohm; eine Ausnahme macht Nr. 26, wo die Messung wahrscheinlich durch innere Blasenbildung gefälscht ist.

Die Widerstände von Tellur haben schon MEISSNER und VOIGT²⁾, aber nur von 0° C an, nach tiefen Temperaturen hin untersucht und ein Minimum bei etwa 50° C abs. gefunden. Von dieser Temperatur nach oben steigt der Widerstand, wenn auch ungleich schnell, für zwei verschiedene Tellurmarken. In dem Bereich hoher Temperaturen von 363° C bis zum Schmelzpunkt haben KRAUS und

¹⁾ W. HAKEN, l. c.

²⁾ M. MEISSNER u. B. VOIGT, Ann. Phys. [5] 7 (1930), 914.

JOHNSON¹⁾ bei sehr reinem Tellur die spezifischen Widerstände gemessen, wobei sie eine Erniedrigung des Widerstands mit steigender Temperatur fanden. Aus diesen Daten folgt, daß bei mittleren Temperaturen ein Widerstandsmaximum bestehen muß; tatsächlich liegt unser Wert von 0,35 Ohm bedeutend höher als die Werte der eben genannten Forscher.

Schlußfolgerungen

Die von HAKEN untersuchten Legierungen von Tellur mit Antimon, Zinn und Wismut zeigen anfangs eine Erniedrigung der Thermokraft mit wachsenden Mengen der Metalle in den Legierungen. Ob dieses Sinken der Thermokräfte eine allgemeine Erscheinung bei Metallzusätzen zum Tellur ist, kann zur Zeit noch nicht endgültig beantwortet werden. Ebenso kann man als Arbeitshypothese annehmen, daß nichtmetallische Zusätze zum Tellur eine, wenigstens bis zur Mischungsgrenze, Erhöhung der Thermokräfte bedingen.

Die käuflichen Tellurpräparate enthalten Metallbeimengungen, wie das z. B. aus einer Analyse des Tellurs „Kahlbaum“ hervorgeht, die von KÖRBER und HASHIMOTO²⁾ ausgeführt wurde; diese Forscher finden 0,15% Sb, 0,29% Cu und 0,09% Fe. Solche Metallzusätze sollten die Thermokraft des Tellurs unter der des reinen Tellurs absinken lassen, das wäre also, wie unser gereinigtes Tellur ergab, wenigstens unter 370 Mikrovolt. Nun zeigt aber unser jetziges Tellur „Kahlbaum“ Thermokräfte, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, die bedeutend höher liegen als bei reinem Tellur; dies kann nur so gedeutet werden, daß das jetzige Präparat überwiegend seine Homologen, Selen und Schwefel als Beimengung enthält. Wahrscheinlicher ist eine Beimengung von Selen, denn Zugabe von Schwefel ergab Thermokräfte, die höher lagen als die im Diagramm der Fig. 1 angeführten; doch verhielt sich die Kurve im Gebiet des Maximums so, als wäre keine oder nur eine sehr kleine Schwefelbeimengung vorhanden.

¹⁾ C. A. KRAUS u. E. W. JOHNSON, l. c.

²⁾ F. KÖRBER u. U. HASHIMOTO, Z. anorg. u. allg. Chem. 188 (1930), 114.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1932.

Gleichgewichte bei der Umsetzung von Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd, Calciumhydroxyd und Trinatriumphosphat mit Calcium- und Magnesiumsulfat

Von J. LEICK

Mit 10 Figuren im Text

Diese Reaktionen haben für die Technik eine sehr große Bedeutung (Reinigung des Kesselspeisewassers). Ganz besonders in den letzten Jahren ist die Frage nach den Gleichgewichten bei diesen Umsetzungen in der Literatur scharf umstritten worden. Um sie zu klären, soweit es im Laboratorium möglich ist, wurde eine Reihe von Versuchsserien angestellt, die hier kurz wiedergegeben seien.

Die Analysenergebnisse sind in Milliäquivalenten [Millival = mval; vgl. KÜSTER-THIEL¹⁾] angegeben, da diese Darstellungsweise sich bei der Wasseruntersuchung als zweckmäßig erwiesen hat.²⁾ 1 Millival = Milligramm/Liter : Grammäquivalent. Bei der Titration von 100 cm³ Wasser entspricht der Verbrauch an cm³ 0,1n-Reagens unmittelbar dem Gehalt in Millival.

Zunächst wurde die Löslichkeit der Reaktionsprodukte und deren Beeinflussung durch die Neutralsalze Natriumchlorid und Natriumsulfat, die teils im Rohwasser vorhanden sind, teils bei der Umsetzung der Zusatzchemikalien mit den Calcium- und Magnesiumsalzen entstehen, festgestellt. Versuche³⁾ mit Merck'schem Calciumcarbonat ergaben bei 100° eine Löslichkeit in kohlensäurefreiem Wasser von 0,75 mval, die durch einen Natriumchlorid- und Natriumsulfatgehalt erheblich erhöht wurde (Fig. 1). Magnesiumcarbonat zeigte eine größere Löslichkeit (1,5 mval) und ist in der Lösung teils als Carbonat (1 mval), teils als Bicarbonat (0,5 mval) vorhanden. Diese Bicarbonatbildung ist dadurch zu erklären, daß Kohlensäure

¹⁾ F. W. KÜSTER-A. THIEL, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker (1929), S. 7—8 u. 13—14.

²⁾ J. LEICK, Darstellungsweisen der Analysenergebnisse bei der Wasseruntersuchung, Z. angew. Chemie 44 (1931), 100.

³⁾ J. LEICK, Über die Löslichkeit von Calcium- und Magnesiumcarbonat in kohlensäurefreiem Wasser, Z. analyt. Chemie 87 (1932), 415.

aus dem Carbonat des Bodenkörpers in Lösung geht und Magnesiumhydroxyd zurückbleibt. Beim Kochen spaltet das Magnesiumbicarbonat einen Teil der Kohlensäure ab. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis die gesamte Kohlensäure aus dem Bodenkörper über das Bicarbonat ausgeschieden ist und der gesamte Bodenkörper aus Magnesiumhydroxyd besteht. Alsdann sinkt auch die Menge der MgO -Ionen in der Lösung, da das Magnesiumcarbonat ebenfalls gespalten wird und schließlich nur noch Spuren von Magnesiumhydroxyd in der Lösung sich befinden. Dieser Endzustand war nach 24 Stunden fast vollkommen erreicht. Man muß also von einer vorübergehenden

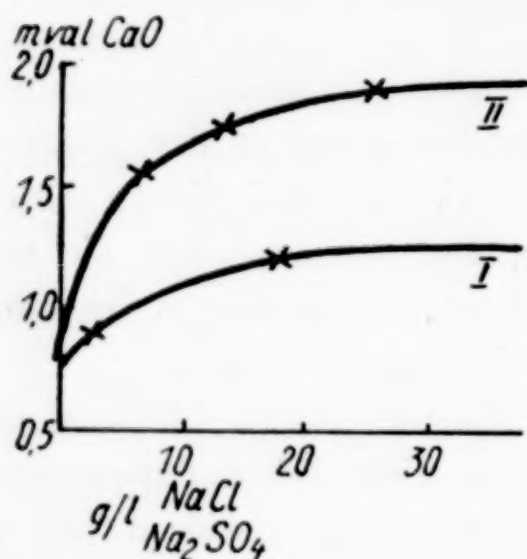


Fig. 1. Löslichkeit von Calciumcarbonat in kohlensäurefreiem Wasser bei 100°C und Anwesenheit von Natriumchlorid (I) und Natriumsulfat (II)

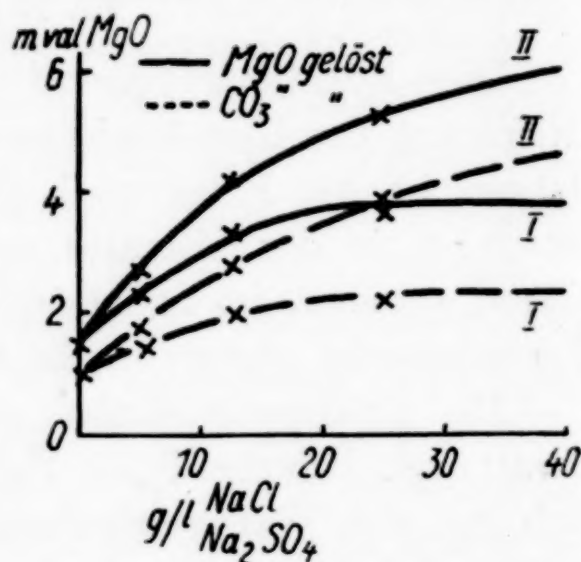


Fig. 2. Löslichkeit von Magnesiumcarbonat in kohlensäurefreiem Wasser bei 100°C und Anwesenheit von Natriumchlorid (I) und Natriumsulfat (II)

Löslichkeit des Magnesiumcarbonats bei 100° sprechen. Sie wird, wie Fig. 2 zeigt, durch die Neutralsalze erhöht. Ferner wird die Aufspaltung des Magnesiumcarbonats durch diese beschleunigt (der Bicarbonatgehalt steigt). In dieser Aufspaltung liegt der Grund, weshalb in Kesselsteinen in den seltensten Fällen Magnesiumcarbonat, sondern nur Magnesiumhydroxyd gefunden wird.

Die eigentlichen Reaktionsversuche wurden folgendermaßen angestellt: Eine Calciumsulfatlösung wurde mit dem Zusatzchemikal versetzt und bei den verschiedenen Temperaturen reagieren gelassen. Nach einer bestimmten Reaktionszeit wurde der entstandene Niederschlag schnell abfiltriert und im Filtrat die Rest-CaO-Menge bestimmt. Fig. 3 (Kurve I) zeigt die Ergebnisse mit äquivalentem Sodazusatz und einer Konzentration von 2,4 mval bei verschiedenen Temperaturen und 1/4ständiger Reaktionszeit. Kurve II in Fig. 3 gibt die

entsprechenden Werte mit einer Calciumchloridlösung wieder. In dieser Lösung war die Reaktion etwas weitgehender als bei Calciumsulfat, zu erklären durch die stärkere Erhöhung der Löslichkeit des Calciumcarbonats durch Natriumsulfat als durch Natriumchlorid. Fig. 4 (Kurve II und III) zeigt die Rest-CaO-Gehalte bei einer Konzentration von 10 mval in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer an. Aus ihr ist zu ersehen, daß bei einer Reaktionsdauer von 1 Stunde bei hohen, und von 2 Stunden bei niedrigen Temperaturen das Gleichgewicht sich annähernd eingestellt hat. Bei kleineren Konzentrationen (Kurve I in Fig. 4) ist der Rest-CaO-Gehalt größer und das Gleichgewicht tritt erst nach längerer Reaktionszeit ein.

Fig. 5 gibt die Versuche mit wechselndem Sodaüberschuß wieder und läßt erkennen, daß der zweckmäßige Sodaüberschuß zwischen 1,5 und 2 mval liegt, da dann die Reaktion praktisch zum Stillstand gekommen ist.

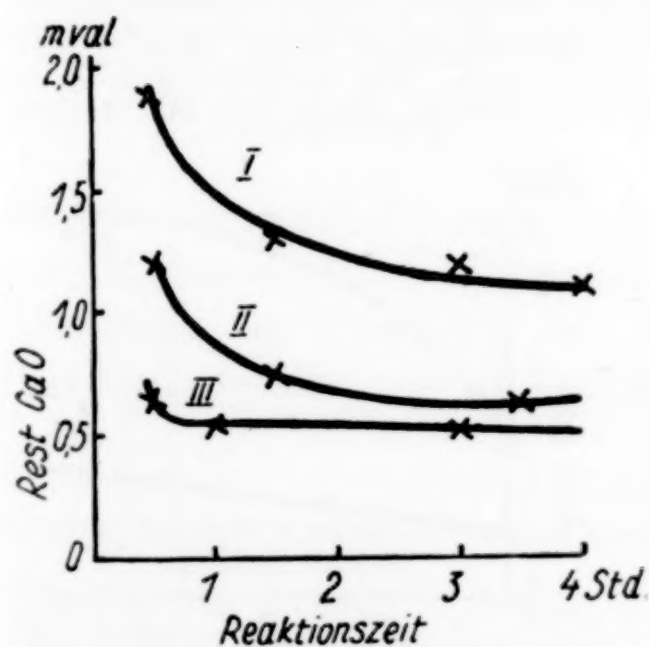


Fig. 4. Reaktion von Soda mit Calciumsulfat in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

- I. Reaktionstemperatur = 20°
Konzentration = 2 mval
- II. Reaktionstemperatur = 20°
Konzentration = 10 mval
- III. Reaktionstemperatur = 80°
Konzentration = 10 mval

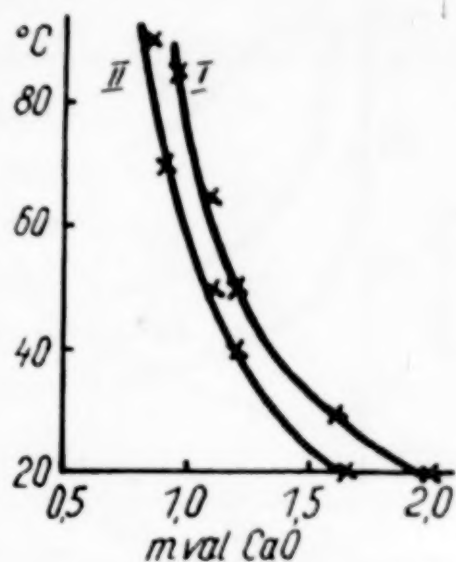


Fig. 3. Umsetzung von Soda mit Calciumchlorid (II) und Calciumsulfat (I) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Reaktionszeit = $\frac{1}{4}$ Stunde. Konzentration = 2,4 mval

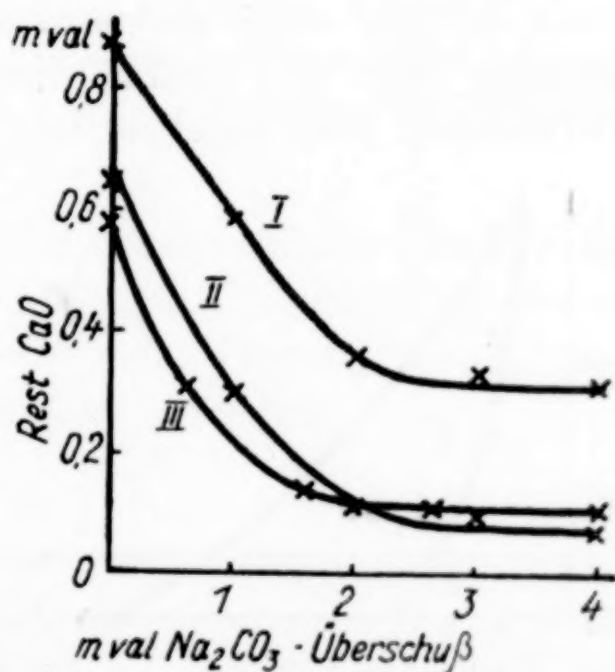


Fig. 5. Reaktion von Soda mit Calciumsulfat in Abhängigkeit vom Sodaüberschuß bei 2stündiger Reaktionsdauer

- I. Reaktionstemperatur = 20°
Konzentration = 10 mval
- II. Reaktionstemperatur = 80°
Konzentration = 2 mval
- III. Reaktionstemperatur = 80°
Konzentration = 10 mval

Die Umsetzung zwischen Magnesiumsulfat und Soda ist sehr unvollkommen (Fig. 6). Bei üblichen Mg-Gehalten tritt eine schwache Reaktion erst oberhalb 60° ein. Selbst bei einer Konzentration von

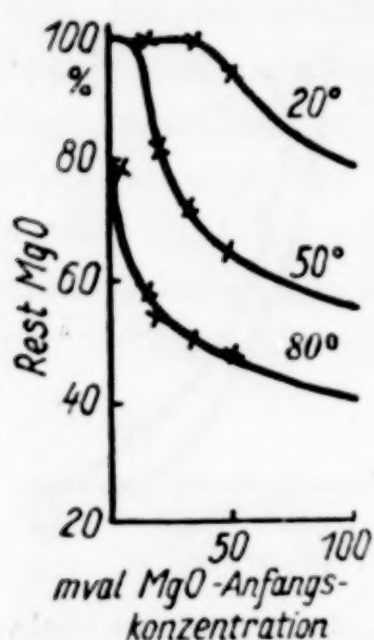


Fig. 6. Reaktion von Soda mit Magnesiumsulfat in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration bei $\frac{1}{4}$ stündiger Reaktionszeit

30 mval ist bei 20° keine Umsetzung festzustellen. Als Reaktionsprodukt bei höheren Konzentrationen und Temperaturen entsteht ein basisches Carbonat, dessen Zusammensetzung von der Reaktionstemperatur, Konzentration, dem Sodaüberschuß und der Reaktionsdauer abhängig ist. Überschüsse an Soda vervollständigen die Reaktion nicht wesentlich. Man kann daher mit ihr nicht im Reineren rechnen, aus welchem Grunde man allgemein zur Ausfällung der Magnesia Hydroxyde verwendet.

Durch Magnesiumsulfat wird die Reaktion von Calciumsulfat mit Soda, besonders bei niedrigen Temperaturen, erheblich verzögert (Fig. 7). Diese Verzögerung tritt bereits bei geringen Magnesiumsulfatgehalten ein (Fig. 8) und wird auch bei längerer Reaktionszeit nicht geringer (Fig. 9). Durch einen Sodaüberschuß wird der Rest-CaO-Gehalt zwar herabgesetzt (Fig. 10), bleibt aber bei 20° selbst

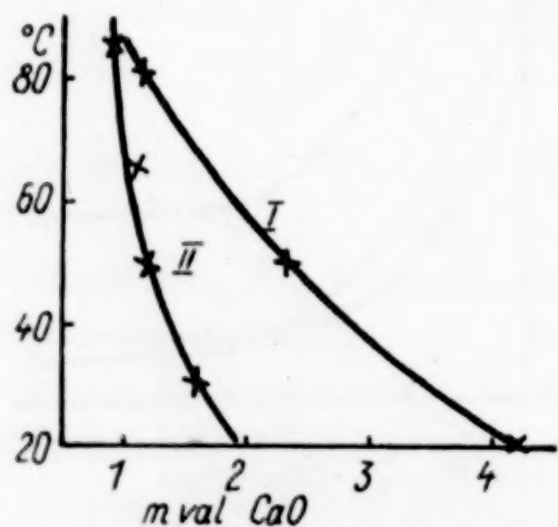


Fig. 7. Verzögerung der Reaktion von Soda mit Calciumsulfat durch Magnesiumsulfat in Abhängigkeit von der Temperatur. Reaktionszeit = $\frac{1}{4}$ Stunde. Konzentration = 5 mval CaSO_4 , 5 mval MgSO_4 . I. Reaktionsverlauf in d. Mischlös., II. Reaktionsverlauf bei reiner CaSO_4 -Lösung

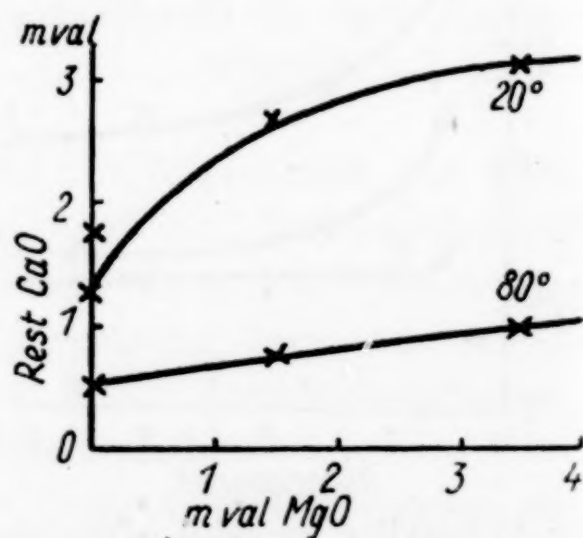


Fig. 8. Verzögerung der Reaktion von Soda mit Calciumsulfat durch Magnesiumsulfat in Abhängigkeit von der MgO-Konzentration. Reaktionszeit = 2 Stunden. CaSO_4 -Konzentration = 5 mval

bei außerordentlich hohen Überschüssen in unzulässig hohen Grenzen.

Die Reaktion zwischen Magnesiumsulfat und Natronlauge ist bedeutend vollkommener als die vorher beschriebenen (Tabelle 1). Sie ist nicht in dem Maße wie die $\text{CaSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$ -Reaktion von der

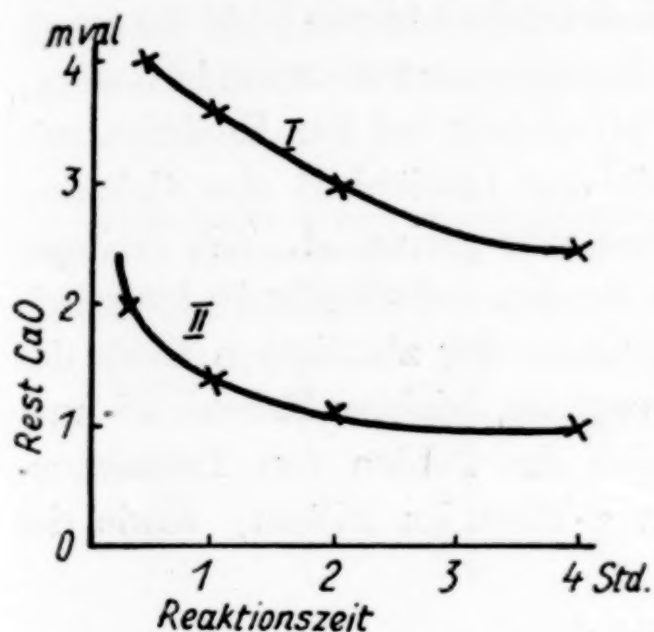


Fig. 9. Verzögerung der Reaktion von Soda mit Calciumsulfat durch Magnesiumsulfat in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. Reaktionstemperatur = 20° ; Konzentration = 5 mval CaSO_4 , 5 mval MgSO_4
 I. Reaktionsverlauf in der Mischlösung
 II. Reaktionsverlauf bei einer reinen CaSO_4 -Lösung

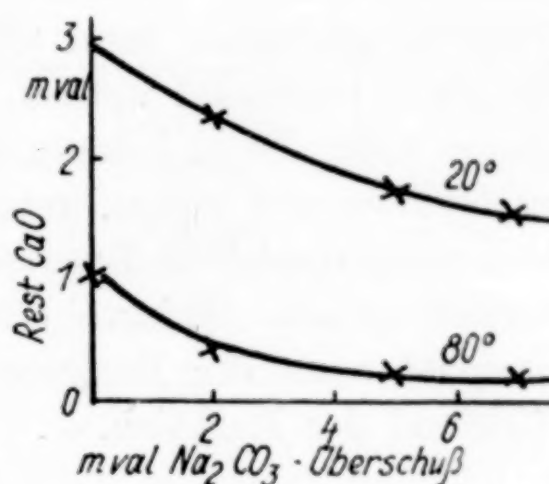


Fig. 10. Reaktion von Soda mit Calciumsulfat in Abhängigkeit vom Sodaüberschuß bei Anwesenheit von Magnesiumsulfat. Sodaüberschuß auf CaSO_4 berechnet. Konzentration = 5 mval CaSO_4 , 5 mval MgSO_4 . Reaktionszeit = 2 Stunden

Reaktionstemperatur (Versuch 1—2), der Reaktionsdauer (Versuch 3) und der Konzentration (Versuch 4—5) abhängig. Es genügt bei dieser Umsetzung ein Überschuß von 0,5—1,0 mval (Versuch 6—7), um Rest-MgO-Gehalte von 0,15—0,20 mval zu erreichen.

Tabelle 1

Vers. Nr.	Konzentration der Lösung		Temp. ° C	Reaktions- dauer Stunden	Im Filtrat	
	MgSO_4 mval	NaOH mval			MgO mval	NaOH - Überschuß mval
1	2,5	2,5	20	$\frac{1}{4}$	0,50	—
2	2,5	2,5	80	$\frac{1}{4}$	0,35	—
3	2,5	2,5	80	1,5	0,30	—
4	10	10	20	1,5	0,50	—
5	10	10	80	1,5	0,33	—
6	10	10,8	20	1,5	0,19	0,80
7	10	13,4	20	1,5	0,17	3,40
8	10	11,10	80	1,5	0,19	1,10

Die Versuche mit Calciumhydroxydzusatz zu Magnesiumsulfatlösungen führten zu den gleichen Ergebnissen. Auch hier war ein Überschuß von 0,5—1,0 mval am zweckmäßigsten.

Die Reaktion von Calciumchlorid mit Trinatriumphosphat ist bedeutend weitgehender als die mit Soda (Tabelle 2). Bei einer Reaktionstemperatur von 70° C bleiben bei Zusatz von Soda 0,9 mval, bei Zusatz von Trinatriumphosphat dagegen nur 0,25 mval in Lösung. Dieser immerhin noch hohe Rest-CaO-Gehalt bei der Reaktion mit Trinatriumphosphat kann nicht mit der Löslichkeit des Calciumphosphats begründet werden, da diese sehr gering ist. Die geringen Spuren aber, die in Lösung gehen, werden vollständig hydrolytisch aufgespalten und bilden, unter Wegnahme der alkalischen Stufe des noch nicht reagierten Trinatriumphosphats, leichter lösliche Di- und Monophosphate. Dadurch erklärt sich das Fehlen von Trinatriumphosphat nach der Reaktion (kein *p*-Wert im Filtrat) sowie der Stillstand der Reaktion.

Tabelle 2

Konzentration der Ausgangslösung		Temp.	Reak- tions- dauer	Im Filtrat				
				<i>p</i>	<i>m</i>	CaO	P ₂ O ₅	
CaCl ₂ mval	Na ₃ PO ₄ mval	° C	Stunden	mval	mval	mval	ges. mval	nicht reagiert %
2,4	2,4	20	1/4	0	0,40	0,62	1,22	25,0
2,4	2,4	40	1/4	0	0,40	0,48	1,01	21,8
2,4	2,4	65	1/4	0	0,30	0,27	0,75	20,0
2,4	2,4	75	1/4	0	0,20	0,20	0,66	19,5
2,4	2,4	90	1/4	0	0,15	0,19	0,54	14,7

Aus Tabelle 2 ist ferner ersichtlich, daß das Reaktionsprodukt kein reines Tricalciumphosphat ist, sondern ein kalkreicheres, denn der CaO-Gehalt im Filtrat entspricht nicht dem P₂O₅-Gehalt, trotz äquivalentem Zusatz. Mit steigender Temperatur beteiligt sich immer mehr Phosphorsäure an der Reaktion, im Durchschnitt bei diesen Versuchen 75—85%. Die übrigen 15—25% verbleiben in Lösung, und zwar als Di- und Monophosphate.

Die Zusammensetzung des Bodenkörpers ist ferner abhängig von der Konzentration der Lösung und von der Dauer der Reaktion, weniger vom Überschuß an Phosphorsäure; und zwar steigt der Gehalt des Bodenkörpers an CaO mit sinkender Konzentration und steigender Reaktionsdauer. Bei geringen Konzentrationen befanden sich bis zu 30—35% der Phosphorsäure nach der Reaktion noch

überschüssig im Filtrat, desgleichen bei mittleren Konzentrationen und mehrstündiger Reaktionsdauer.

Der Einfluß der Zeit ist bei der Reaktion mit Trinatriumphosphat bedeutend geringer als bei der mit Soda. Während bei der Phosphatreinigung die Reaktion bereits nach $\frac{1}{4}$ Stunde zum Stillstand gekommen ist (Tabelle 3), ist bei der Sodareaktion dieser Zustand erst nach 2 Stunden erreicht (vgl. Fig. 4).

Tabelle 3

Konzentration der Ausgangslösung		Temperatur ° C	Reaktions- dauer Stunden	Im Filtrat:
CaCl ₂ mval	Na ₃ PO ₄ mval			CaO mval
2,4	2,4	20	$\frac{1}{4}$	0,62
2,4	2,4	20	2	0,49
2,4	2,4	80	$\frac{1}{4}$	0,21
2,4	2,4	80	2	0,21

Die oben besprochene Dissoziation des Calciumphosphats kann durch einen Überschuß an Phosphat zurückgedrängt werden, jedoch nicht in dem Maße, wie durch Hydroxyde, da infolge der höheren Phosphationenkonzentration ein weniger lösliches Phosphat sich bilden kann. Die entsprechenden Versuche ergaben bei einem Überschuß von 0,5—1,0 mval bei 20° C einen Rest-CaO-Gehalt von 0,15 bis 0,20 mval und bei 80° einen solchen von 0,1 mval.

Zusammenfassung

Es wurden Versuche besprochen, die zum Vergleich der bei der Wasserreinigung sich abspielenden Reaktionen hinsichtlich der erforderlichen Reagenzüberschüsse und zu erzielenden Rest-CaO-Gehalte angestellt wurden.

Duisburg-Mündelheim.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1932.

Physikalisch-chemische Messungen am Fluorwasserstoff

VON KARL FREDENHAGEN

Mit 3 Figuren im Text

Inhalt

- I. Dampfdichten der gesättigten Fluorwasserstoffdämpfe in dem Temperaturbereich von -78°C bis zum Siedepunkt unter Atmosphärendruck ($+19,54^{\circ}\text{C}$). (Nach Messungen von MARIANNE WELLMANN.)
- II. Die Dichten des ungesättigten Fluorwasserstoffdampfes bei Atmosphärendruck in dem Temperaturbereich oberhalb des Siedepunkts. (Nach Versuchen von W. KLATT und O. METZING.)
- III. Die Verdampfungswärme des flüssigen Fluorwasserstoffs zum gesättigten Dampf. (Nach Messungen von MARIANNE WELLMANN.)
- IV. Die Bestimmung der molekularen Verdampfungswärme des Fluorwasserstoffs aus der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur. (Nach Messungen von WILLI KLATT und O. METZING.)
- V. Siedepunktserhöhungen, Dampfdruckerniedrigungen und Molekülgröße des flüssigen Fluorwasserstoffs.

- I. **Dampfdichten der gesättigten Fluorwasserstoffdämpfe in dem Temperaturbereich von -78°C bis zum Siedepunkt unter Atmosphärendruck ($+19,54^{\circ}\text{C}$)**
(Nach Messungen von Marianne Wellmann)

Die Dampfdichten der gesättigten Fluorwasserstoffdämpfe wurden nach der Überführungsmethode im Bereich der Temperaturen von -78°C bis $+19,54^{\circ}\text{C}$ gemessen. Als überführendes Gas diente ein durch Wasserverdrängung gemessenes Luftvolumen, das durch Bariumhydroxydlösung von Kohlensäure befreit und über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gut getrocknet wurde. Der flüssige Fluorwasserstoff befand sich in einem silbernen Sättigungsgefäß, dessen Konstruktion aus Fig. 1 ersichtlich ist. Bei der Formgebung war der Gedanke maßgebend, in einer möglichst gedrängten Anordnung, die sich leicht in einem Dewarbecher unterbringen läßt, den zu sättigenden Luftstrom über eine möglichst große Oberfläche des flüssigen Fluorwasserstoffs streichen zu lassen. Wir wählten dazu vier kreisförmig gebogene Silberrohre von 1 cm Durchmesser und 14 cm Länge, die übereinander angeordnet waren. Das oberste dieser Rohre war mit einem Einleitungsrohr, das unterste mit einem Ableitungsrohr für

das überführende Gas versehen. Die einzelnen Rohre waren untereinander mit je einem senkrechten Verbindungsrohr verbunden, das in das obere horizontale Rohr bis zur Hälfte hineinragte. Auf diese Weise konnte jedes der horizontalen Rohre nur bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt werden. Der zu sättigende Luftstrom perlte daher nicht durch die Flüssigkeit hindurch, sondern strich nur über sie hinweg, so daß ein Mitreißen von Flüssigkeitströpfchen vermieden wurde. Das Gefäß faßte bei dieser Art der Füllung 8 cm^3 flüssigen Fluorwasserstoff. Der Fluorwasserstoff wurde vor jedem Versuch aus einem silbernen Vorratsgefäß mit wasserfreiem Fluorwasserstoff in das Sättigungsgefäß destilliert und dieses nach erfolgter Füllung an die Überführungsapparatur angeschlossen. Die Güte des Fluorwasserstoffs, d. h. sein etwaiger Gehalt an Wasser, wurde kontrolliert, indem wir mit Proben des gleichen Destillats Siedepunktsbestimmungen durchführten, da schon sehr geringe Wasserbeimengungen gut meßbare Siedepunktserhöhungen hervorrufen.

Während der Ausführung der Versuche befand sich das Sättigungsgefäß in einem Thermostaten. Die Temperaturen unterhalb -20° ließen sich mit Hilfe eines nach E. ZINTL und S. NEUMAYR¹⁾ konstruierten Kryostaten sehr genau und konstant einstellen. Der Partialdruck des Fluorwasserstoffs bei den Versuchstemperaturen wurde den von J. SIMONS²⁾ durchgeführten Dampfdruckmessungen entnommen. Die Menge des mitgeführten Fluorwasserstoffs wurde bestimmt 1. titrimetrisch nach Absorption in Kalilauge, 2. durch Wägung des den Fluorwasserstoff enthaltenden Silbergefäßes vor und nach dem Versuch.

Bei jeder Versuchstemperatur wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 angegeben sind. In jeder Versuchsreihe versicherten wir uns durch Variierung der Strömungsgeschwindigkeit, daß der übergeleitete Luftstrom mit Fluorwasserstoff gesättigt war. In Tabelle 2 sind die für jede Temperatur be-

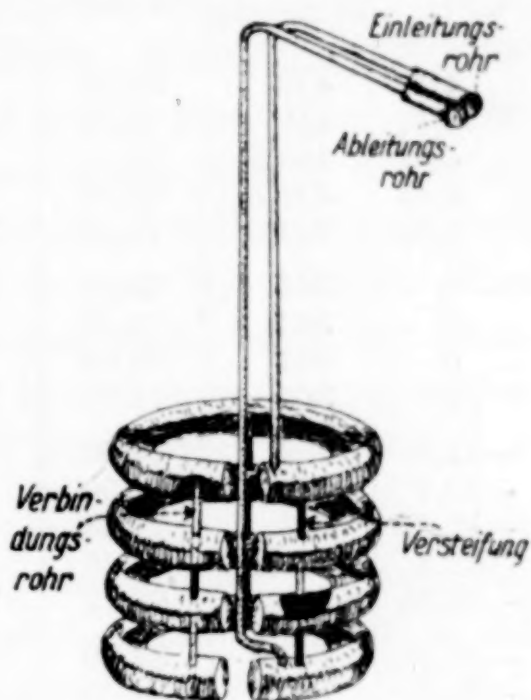


Fig. 1

¹⁾ E. ZINTL u. S. NEUMAYR, Ber. 63 (1930), 234.

²⁾ J. SIMONS, Journ. Amer. Soc. 46 (1924), 2179.

stimmten Mittelwerte zusammengestellt und mit den von SIMONS und HILDEBRAND¹⁾ gefundenen Werten verglichen.

Tabelle 1
Dampfdichten der gesättigten Fluorwasserstoffdämpfe

Temp. ° C	Dampf- drucke in mm Hg	Dampf- dichte	Mittel- werte	Temp. ° C	Dampf- drucke in mm Hg	Dampf- dichte	Mittel- werte
4,14	419	68,33	70,21	−34,6	71,46	85,18	85,47
4,14	419	71,56		−34,6	71,46	84,76	
4,61	429,6	70,18		−34,6	71,46	85,56	
4,42	426,5	69,88		−34,6	71,46	86,28	
4,89	434,5	71,10		−34,6	71,46	85,61	
0	364	73,65	73,72	−45,0	40,04	82,17	82,34
0	364	74,57		−45,0	40,04	81,66	
0	364	73,09		−45,0	40,04	83,20	
0	364	73,57		−55,0	22,0	79,97	
−12,5	209	77,06		−55,0	22,0	79,62	
−12,4	209	77,50	77,31	−55,0	22,0	78,92	79,84
−12,65	209	77,63		−55,0	22,0	80,39	
−12,3	211,8	76,26		−55,0	22,0	80,30	
−12,35	210,5	78,12		−78,0	4,23	73,33	
−21,5	138,5	83,86		−78,0	4,23	75,08	
−21,5	138,5	84,05	83,42	−78,0	4,23	74,15	74,19
−22,0	135,2	82,68					
−22,0	135,2	83,09					

Tabelle 2
Dampfdichten der gesättigten Fluorwasserstoffdämpfe

Temp. ° C	Dichten d. gesätt. Dampfes		Temp. ° C	Dichten d. gesätt. Dampfes	
	eigene Messungen	nach SIMONS u. HILDEBRAND		eigene Messungen	nach SIMONS u. HILDEBRANDT
−78,0	74,19	87,4	−21		81,6
−55,0	79,84		−12,4	77,31	
−45,0	82,34		−10		74,3
−39			0	73,72	67,6
−34,6	85,47		+ 4,4	70,21	
−21,5	83,42		+ 5,3		69,3

Die Unterschiede zwischen den Versuchsergebnissen von SIMONS und HILDEBRAND und den unsrigen überschreiten kaum die vorhandenen Fehlergrenzen. Ein wesentlicher Unterschied besteht eigentlich nur hinsichtlich der bei 0° gemessenen Werte. Unsere Werte dürften vielleicht die zuverlässigeren sein, da wir uns die Erfahrungen unserer Vorgänger zunutze machen konnten. Die Dampfdichten der gesättigten Fluorwasserstoffdämpfe zeigen also bei etwa

¹⁾ J. SIMONS u. J. H. HILDEBRAND, Journ. Am. chem. Soc. **46** (1924), 2183.

— 34° ein Maximum. Dies erklärt sich dadurch, daß die Dampfdichten der gesättigten Dämpfe nicht nur von der Temperatur, sondern auch von den Absolutwerten der Sättigungsdrucke abhängen, und die Dissoziation der Mehrfachmoleküle mit abnehmendem Druck zunimmt.

Mit der erwähnten Versuchsanordnung lassen sich zuverlässige Messungen nur ausführen, solange der Gesamtdruck merklich größer ist als der Partialdruck des Fluorwasserstoffs. Sofern man die Versuche so ausführt, daß der Gesamtdruck gleich dem Atmosphärendruck wird, ist diese Bedingung bei Temperaturen über + 4° C nicht mehr hinreichend erfüllt, da der Partialdruck des Fluorwasserstoffs bei + 4° C schon 400 mm übersteigt. Um auch bei höheren Temperaturen die Dampfdichten des Fluorwasserstoffs nach der Überführungsmethode bestimmen zu können, müßte man die ganze Versuchsanordnung unter entsprechend hohe Überdrucke setzen.

Einige Versuche, welche Herr GIEHR durchführte, ergaben aber, daß derartige Versuchsanordnungen mit so großen Fehlerquellen behaftet sind, besonders der Schwierigkeit, die Temperatur in der ganzen Versuchsanordnung konstant zu halten, daß sie nur bei sorgfältigster Durchführung zuverlässige Ergebnisse liefern können. Wir haben daher aus Zeitmangel von der Durchführung derartiger Versuche abgesehen.

II. Die Dichten des ungesättigten Fluorwasserstoffdampfes bei Atmosphärendruck in dem Temperaturbereich oberhalb des Siedepunkts (Nach Versuchen von W. Klatt und O. Metzger)

Schon im Jahre 1889 haben T. E. THORPE und F. J. HAMBLY¹⁾ nach der Methode von DUMAS Bestimmungen der Dampfdichten des Fluorwasserstoffs ausgeführt. Sie verwandten ein Platingefäß von 288,60 cm³ Inhalt, das mit je einem Ein- und Ableitungsrohr versehen war, welche durch ebenfalls aus Platin gefertigte Hähne verschlossen werden konnten. Das Platingefäß selbst befand sich in einem Thermostaten der gewünschten Versuchstemperatur und war mit einem zweiten Platingefäß verbunden, in dem sich flüssiger Fluorwasserstoff befand, der aus Kaliumbifluorid entwickelt war. Durch gelindes Erwärmen dieses Gefäßes wurde dampfförmiger Fluorwasserstoff durch das im Thermostaten befindliche Platingefäß geleitet, bis man annehmen konnte, daß aus ihm alle Luft verdrängt war. Alsdann

¹⁾ T. E. THORPE u. F. J. HAMBLY, Journ. chem. Soc. 55 (1889), 163.

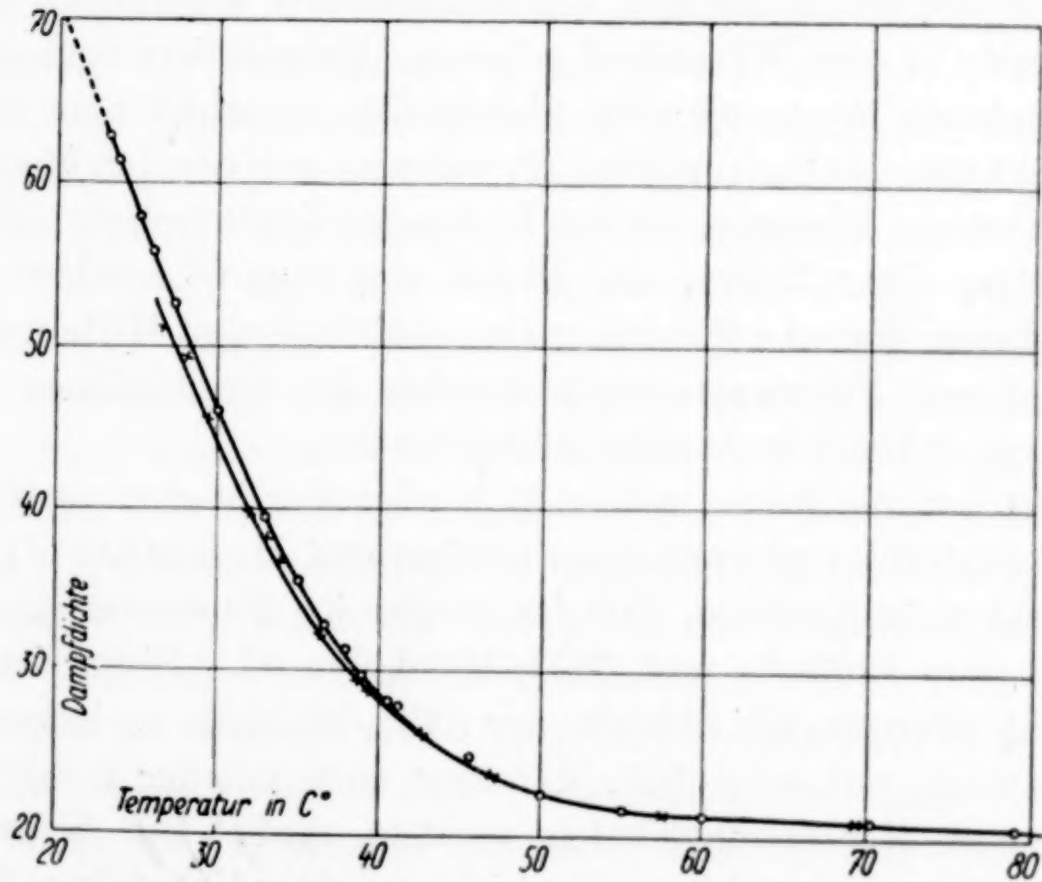
wurden die Hähne geschlossen und die Menge des in dem Gefäß befindlichen Fluorwasserstoffs durch Wägung festgestellt.

Wir verfahren etwas anders. Wir benutzten Silberkugeln von 446 bzw. 268 cm³ Inhalt, welche mit einer engen 20 cm langen Kapillare versehen waren. Diese Kugeln wurden durch mehrfaches Evakuieren und Einleiten von trockner Luft auf das sorgfältigste getrocknet. Alsdann wurden bei tieferer Temperatur etwa 25—35 g flüssige Säure in sie hineindestilliert, und die Kugeln in den Thermostaten gebracht, dessen Temperatur über der Siedetemperatur lag, so daß die Flüssigkeit verdampfte. Die Bestimmung der Fluorwasserstoffmenge, welche in den Kugeln zurückblieb, geschah nicht durch Wägung, da bei der Benutzung von Silberkugeln Wägungen kaum mit der nötigen Genauigkeit durchführbar gewesen wären, sondern durch Titration. Sofort nach dem Herausnehmen aus dem Wärmebad wurden die Spitzen der Kapillaren in destilliertes Wasser getaucht, welches frei von Kohlensäure war. Da der Fluorwasserstoff von Wasser absorbiert wird, füllten sich die Kugeln mit Wasser, wobei die Vollständigkeit der Füllung anzeigte, daß fremde Gase nicht mehr in den Kugeln vorhanden waren. Durch Erwärmen wurde die entstandene wäßrige Lösung von Fluorwasserstoff aus den Kugeln vertrieben, nachgespült und auf titrimetrischem Wege die Menge des enthaltenen Fluorwasserstoffs bestimmt. Die Titration wurde in folgender Weise vorgenommen. Nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthalein wurde die Lösung mit Kalilauge zunächst etwas übertitriert, zum Sieden erhitzt, ein kleiner Überschuß von Schwefelsäure hinzugegeben und durch kurzes Aufkochen die letzten Spuren Kohlensäure entfernt. Alsdann wurde mit Natronlauge zurücktitriert.

Die Ergebnisse unserer Messungen sind zusammen mit denen von THORPE und HAMBLY in Tabelle 3 wiedergegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Über die Ergebnisse ist folgendes zu sagen: Bei Temperaturen über + 45° C fallen die von uns gefundenen Werte völlig mit denen von THORPE und HAMBLY zusammen. Unterhalb dieser Temperatur erhalten wir etwas höhere Werte als THORPE und HAMBLY. Als Ursachen für diese freilich nur relativ kleinen Abweichungen kommen folgende Momente in Frage. Bei der Methode von THORPE und HAMBLY kann nicht nachträglich kontrolliert werden, ob alle Luft aus dem Meßgefäß verdrängt war, so daß in dem eventuellen Zurückbleiben geringer Luftmengen eine mögliche Fehlerquelle verbleibt. Diese Fehlerquelle wird bei höheren Temperaturen geringer, weil sich der Fluorwasserstoff alsdann infolge

Tabelle 3
Dampfdichte des Fluorwasserstoffs bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp. in t° C	Eigene Messungen <i>d</i>	THORPE u. HAMBLY <i>d</i>	Temp. in t° C	Eigene Messungen <i>d</i>	THORPE u. HAMBLY <i>d</i>
23,58	62,80		38,7		29,46
24,02	61,45		38,85	29,80	
25,30	57,90		39,2		28,94
25,90	55,78		40,40	28,35	
26,4		51,18	41,20	27,99	
27,40	52,59		42,8		26,26
27,8		49,42	45,60	24,91	
29,2		45,54	47,3		23,76
29,80	46,02		49,80	22,61	
32,0		39,74	55,10	21,71	
32,80	39,53		57,5		21,28
33,1		38,12	59,90	21,31	
33,8		36,66	69,4		20,96
35,00	35,67		70,20	21,00	
36,3		32,20	79,30	20,58	
36,55	32,83		88,1		20,58
37,90	31,44				



○—○—○ Eigene Messungen; ×—×—× THORPE und HAMBLY
Fig. 2. Dampfdichte des Fluorwasserstoffs bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der Temperatur

seiner Dissoziation bis auf das 3¹/₂fache ausdehnt. Bei unserer Methode fällt diese Fehlerquelle fort, da immer festgestellt wurde, ob sich die Gefäße völlig mit Wasser füllten. Statt dessen besteht die

andere Fehlerquelle in der Frage, ob aller überschüssige Fluorwasserstoff aus den Silberkugeln entwichen ist. Auch diese Fehlerquelle wird um so geringer, je höher die Temperaturen sind. Die bei tiefen Temperaturen vorliegenden Abweichungen können also dadurch verursacht sein, daß nach der Methode von THORPE und HAMBLY in dem Gefäß noch eine geringe Menge schädlicher Gase enthalten war oder daß bei unserer Methode nicht aller überschüssige Fluorwasserstoff verdampft war. Es ist bisher schwer zu sagen, welchen Resultaten die größere Zuverlässigkeit zukommt. Vielleicht — und wir werden nachher einige Gründe dafür angeben — liegen die richtigen Werte zwischen denen von THORPE und HAMBLY und den unsrigen, aber mit etwas größerer Annäherung an die letzteren.

Bei Temperaturen unter $+30^{\circ}\text{C}$ haben THORPE und HAMBLY nur wenige Messungen ausgeführt, die zudem größere Schwankungen zeigen. Da es uns darauf ankam, die Dichten auch in der Nähe des Siedepunkts möglichst genau zu bestimmen, haben wir auf dieses Temperaturgebiet besondere Sorgfalt verwandt und zum völligen Vertreiben des überschüssigen Fluorwasserstoffs die Kugeln bis zur einer Stunde in dem Wärmebad gelassen. Extrapoliert man die von uns gefundenen Werte bis zum Siedepunkt, so erhält man für den Siedepunkt eine Dichte von etwa 70, während sich aus den Messungen von THORPE und HAMBLY, die sich in diesem Gebiet freilich nicht sehr genau extrapolieren lassen, eine Dichte von etwa 68 ergeben dürfte. Die auf diesen Wegen gefundenen Dampfdichten sind Mittelwerte für Gemische von Fluorwasserstoffmolekülen in verschiedenen bisher nicht näher bekannten Assoziationszuständen.

Es ist nun die Frage, welche Molekülgrößen in dem gasförmigen Fluorwasserstoffdampf vorliegen. SIMONS und HILDEBRAND¹⁾ haben die Ansicht ausgesprochen, daß der gasförmige Fluorwasserstoff eine Mischung von Einfach- und $(\text{HF})_6$ -Molekülen sei. Bisher ist es jedoch nicht gelungen, die Existenz der $(\text{HF})_6$ -Moleküle nachzuweisen.²⁾ Es ist jedoch wahrscheinlich, daß man auch mit der Existenz von Doppel- und Mehrfachmolekülen rechnen muß. Die bisher vorliegenden Messungen reichen aber nicht zu einer eindeutigen Bestimmung aus, welche Molekülgattungen in den Fluorwasserstoffdämpfen vorhanden sind.

Zur Beantwortung dieser Frage beschäftigen wir uns zur Zeit mit folgenden Untersuchungen:

¹⁾ J. SIMONS u. J. H. HILDEBRAND, Journ. Am. chem. Soc. **46** (1924), 2183.

²⁾ J. SIMONS, Journ. Am. chem. Soc. **52** (1931), 83.

1. Messung der Absorptionsspektren in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

2. Bestimmung der Dissoziationswärmen der Mehrfach- zu Einfachmolekülen.

3. Messung des Wärmeleitvermögens.

4. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der Fluorwasserstoffdämpfe als Funktion ihrer mittleren Dichte.

III. Die Verdampfungswärme des flüssigen Fluorwasserstoffs zum gesättigten Dampf (Messungen von Marianne Wellmann)

An experimentellen Bestimmungen der Verdampfungswärme des Fluorwasserstoffs liegt nur die Messung von M. GUNTZ¹⁾ vor, der aus der Differenz der Lösungswärmen von flüssigem und dampfförmigem Fluorwasserstoff eine Verdampfungswärme von 7240 cal für 20 g Fluorwasserstoff bestimmt hat.

Wir führten direkte Messungen der Verdampfungswärme aus, indem wir in einem Kalorimeter eine bestimmte Menge flüssigen Fluorwasserstoffs durch Überleiten eines Stromes scharf getrockneter Luft verdampften und die Temperaturänderungen des Kalorimeters bestimmten. Der Fluorwasserstoff befand sich in dem im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen silbernen Sättigungsgefäß, dessen Abmessungen so gewählt waren, daß es in ein etwa 350 cm³ fassendes Dewargefäß paßte. Die Kapazität des Kalorimeters wurde möglichst klein gehalten, um bei einer Verdampfung von 4—5 g Fluorwasserstoff eine gut meßbare Temperaturerniedrigung zu erhalten. Die Wärmekapazität des Kalorimeters wurde durch elektrische Widerstandsheizung bestimmt. Die Schwierigkeit bei der Ausführung der Versuche liegt darin, daß der Assoziationsfaktor des Fluorwasserstoffdampfes von seinem Partialdruck abhängig ist und man nur eindeutige Ergebnisse erhält, wenn der entweichende Fluorwasserstoffdampf gesättigt bleibt, da sonst zu der Verdampfungswärme noch die Dissoziationswärme hinzukommt. Die Strömungsgeschwindigkeit der übergeleiteten Luft durfte daher, wie schon im ersten Teil dieser Arbeit dargelegt, bestimmte Grenzen nicht überschreiten, und es durfte daher auch nie die gesamte im Kalorimeter befindliche Flußsäure verdampft werden. Die Menge des verdampften Fluorwasserstoffs wurde in gleicher Weise wie bei den Überführungsversuchen bestimmt. Es wurden zwei Versuchsreihen bei mittleren Temperaturen von + 4,40 und + 15,76° C ausgeführt, deren Ergebnisse in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt sind.

¹⁾ M. GUNTZ, Compt. rend. 96 (1883), 1659.

Tabelle 4

Verdampfungswärme für 20 g Fluorwasserstoff bei $+4,40^{\circ}\text{C}$

Temp. $^{\circ}\text{C}$	Ver- dampfte Menge in g	Temp.- erniedri- gung $^{\circ}\text{C}$	Ver- dampf.- wärme cal	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Ver- dampfte Menge in g	Temp.- erniedri- gung $^{\circ}\text{C}$	Ver- dampf.- wärme cal
4,14	4,93	1,075	1713	4,61	3,65	0,788	1692
4,20	3,32	0,724	1703	4,42	4,82	1,038	1698
4,14	5,86	1,259	1701	4,89	5,30	1,158	1721

Mittelwert: 1704,6 cal bei $+4,40^{\circ}\text{C}$ mittlerer Temperatur

Tabelle 5

Verdampfungswärme für 20 g Fluorwasserstoff bei $15,76^{\circ}\text{C}$

Temp. $^{\circ}\text{C}$	Verdampfte Menge in g	Temperaturerniedr. $^{\circ}\text{C}$	Verdampfungswärme cal
15,78	5,26	1,176	1753
15,70	3,92	0,874	1743
15,80	3,08	0,692	1757

Mittelwert: 1751 cal bei $+15,76^{\circ}\text{C}$ mittlerer Temperatur

Bei Temperaturen, welche wesentlich unter $+4^{\circ}\text{C}$ liegen, sind derartige Messungen nur schwer auszuführen, weil alsdann die Verdampfungsgeschwindigkeit und damit die in der Zeiteinheit eintretenden Temperaturänderungen sehr gering werden. Bei höheren Temperaturen aber fehlt, sofern man unter Atmosphärendruck arbeitet, schließlich die Gewähr dafür, daß der mit dem übergeleiteten Luftstrom mitgeführte Fluorwasserstoff auch wirklich gesättigt bleibt. Bei vergrößerter Strömungsgeschwindigkeit erhält man im Kalorimeter erheblich vergrößerte Temperaturänderungen, welche auf eine Dissoziation des gesättigten Dampfes zurückzuführen sind. Mit einer genauen Bestimmung der Dissoziationswärme des gesättigten Dampfes entsprechend dem Übergang der vorhandenen Mehrfachmoleküle in Einfachmoleküle sind wir beschäftigt. Ebenso wollen wir die Verdampfungswärme des flüssigen Fluorwasserstoffs auch noch auf einem anderen Wege bestimmen.

Für die Verdampfungswärme von 20 g flüssigen Fluorwasserstoffs zu gesättigtem Dampf wurden für $+4,40^{\circ}\text{C}$ 1704 cal und für $+15,76^{\circ}\text{C}$ 1751 cal gefunden. Diese Werte sind völlig verschieden von dem von M. GUNTZ gemessenen Werte von 7240 cal, was seine Ursache wohl wesentlich darin hat, daß in die von GUNTZ ausgeführten Messungen die Dissoziationswärme des Fluorwasserstoffdampfes mit einem unbekannten Betrage eingeht.

**IV. Die Bestimmung der molekularen Verdampfungswärme des Fluorwasserstoffs
aus der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur
(Nach Messungen von W. Klatt und O. Metzinger)**

Um diese Bestimmungen mit möglichst großer Genauigkeit durchführen zu können, wurde die Dampfdruckkurve des Fluorwasserstoffs in der Nähe des Siedepunkts unter Atmosphärendruck mit großer Sorgfalt von neuem gemessen. Wir führten Siedepunktsbestimmungen in dem Druckintervall von 650—900 mm Quecksilber aus. Das Siedegefäß für die Bestimmung des Dampfdruckes von Fluorwasserstoff ist in Fig. 3 abgebildet. Der aus Gold-Platin-Legierung hergestellte Apparat besteht im wesentlichen aus dem Siederaum, in dem sich das Thermometer in einem unten geschlossenen dünnwandigen Mantelrohr *M* befindet, und dem Kühler *K*. Diametral durch den Siederaum geht ein Gold-Platinröhrchen *R*₁, durch welches ein Strom heißen Wassers fließt, dessen Temperatur zwischen 40 und 50° C gehalten wird. Diese Heizung genügt, um ein gleichmäßiges Sieden des Fluorwasserstoffs zu bewirken. Der das Kühlrohr *K* umgebende Eimer wird mit einer Eis-Kochsalzkältemischung gefüllt. Durch das seitlich angebrachte Rohr *R*₂ wird der Fluorwasserstoff aus einer Silberflasche in das Gefäß hineindestilliert. Gelangt Fluorwasserstoffdampf in das Kühlrohr *K*, so wird er kondensiert und rieselt an den Wandungen in den Siederaum zurück, ohne einen schädlichen Einfluß auf die sich konstant einstellende Temperatur zu haben.

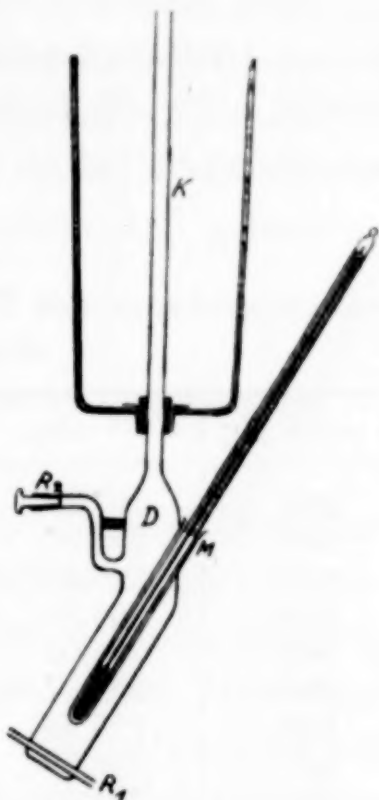


Fig. 3

An den Kühler schloß sich ein Rohr an, in dem sich Kaliumfluorid befand, damit übergelende Fluorwasserstoffdämpfe absorbiert werden konnten. Dieses Rohr führte über Trockengefäße mit Phosphor-pentoxyd zu einem Windkessel, in dem mit Hilfe einer Pumpe die nötigen Über- und Unterdrucke hergestellt werden konnten. Zur Messung dieser Drucke diente ein Wassermanometer. Der Barometerstand selbst wurde mit einem Präzisionsbarometer abgelesen. Zur Temperaturmessung diente ein in Hundertstelgrade geteiltes und von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Thermometer.

Da der in der gegebenen Anordnung gemessene Siedepunkt noch

von dem hydrostatischen Druck der überstehenden Flüssigkeitssäule abhängt, wurden Messungen mit verschiedenen Füllungen gemacht, und der Einfluß des hydrostatischen Druckes extrapoliert. In dem Bereich von 650—900 mm wurden drei verschiedene Messungsreihen mit je etwa 30 Einzelmessungen ausgeführt. Die Übereinstimmung der verschiedenen Messungsreihen war eine außerordentlich gute. Die Mittelwerte gehorchen der Gleichung:

$$\log P = \frac{-1345,3}{T} + 7,48.$$

Nach dieser Gleichung wurden die Siedetemperaturen für je 10 mm Druckunterschied berechnet und in Tabelle 6 zusammengestellt. Der Siedepunkt des Fluorwasserstoffs bei 760 mm Druck liegt hiernach bei $+19,54^{\circ}\text{C}$.

Tabelle 6

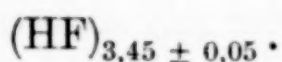
Siedetemperaturen des Fluorwasserstoffs für 10 mm Hg Druckunterschied in dem Bereich von 900—650 mm Hg

p m/m Hg	T ^o abs.	t ^o C	p m/m Hg	T ^o abs.	t ^o C
900	297,27	24,27	770	292,90	19,90
890	296,97	23,97	760	292,54	19,54
880	296,65	23,65	750	292,18	19,18
870	296,32	23,32	740	291,79	18,79
860	296,01	23,01	730	291,43	18,43
850	295,67	22,67	720	291,05	18,05
840	295,33	22,33	710	290,67	17,67
830	294,99	21,99	700	290,28	17,28
820	294,66	21,66	690	289,89	16,89
810	294,31	21,31	680	289,47	16,47
800	293,95	20,95	670	289,09	16,09
790	293,61	20,61	660	288,69	15,69
780	293,20	20,20	650	288,28	15,28

Aus der Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur berechnet sich gemäß der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung die molekulare Verdampfungswärme des Fluorwasserstoffs zu seinem gesättigten Dampf für die Siedetemperatur unter Atmosphärendruck zu 6150 cal.¹⁾

¹⁾ Aus der von J. SIMONS gemessenen Dampfdruckkurve [Journ. chem. Soc. 46 (1924), 2179] berechnet sich, wie K. FREDENHAGEN zeigte [Z. Elektrochem. 37 (1931), 684] die molekulare Verdampfungswärme zu 6025 cal. Infolge eines inzwischen [Journ. chem. Soc. 54 (1932), 129] auch von ihm selbst richtiggestellten Rechenfehlers hatte der Autor jedoch zuerst einen Wert von 2615 cal angegeben, der leider in die Literatur übergegangen ist, z. B. auch in GMELIN-KRAUT, System-Nummer 5: Fluor S. 36.

Diese Berechnungsweise gibt aber keinen Aufschluß über die Dichte des gesättigten Dampfes. Im zweiten Teil dieser Arbeit haben wir die Dichte des gesättigten Dampfes beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck zu 69 ± 1 ermittelt, entsprechend einem Assoziationsfaktor $3,45 \pm 0,05$. Die berechnete molekulare Verdampfungswärme von 6150 cal bezieht sich also auf ein Mol Fluorwasserstoffdampf von Zusammensetzung



Für 20 g Fluorwasserstoff berechnet sich hiernach für den Übergang in den gesättigten Dampf bei $+19,54^\circ \text{C}$ eine Verdampfungswärme von 1782 ± 25 cal. Im dritten Teil dieser Arbeit hatten wir die entsprechende Verdampfungswärme für $+15,76^\circ \text{C}$ zu 1751 cal ermittelt. Da sich die Verdampfungswärmen mit der Temperatur ändern, sind also die berechneten und die experimentell gefundenen Werte miteinander in guter Übereinstimmung.

V. Siedepunktserhöhungen, Dampfdruckerniedrigungen und Molekülgröße des flüssigen Fluorwasserstoffs

Im Laufe der letzten drei Jahre haben wir mehr als 100 Messungsreihen zur Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhungen durchgeführt, welche in flüssigem Fluorwasserstoff beim Auflösen der verschiedenartigsten Substanzen auftreten. Aus diesen Messungen, über welche wir a. a. O. ausführlich berichten werden¹⁾ ergab sich, daß ein g-Mol einer Substanz, welche sich löst, ohne daß elektrolytisch leitende Lösungen entstehen, in 1000 g Fluorwasserstoff eine Siedepunktserhöhung von $1,90 \pm 0,05^\circ \text{C}$ hervorruft. Einer solchen Siedepunktserhöhung entspricht nach der im IV. Abschnitt dieser Arbeit mitgeteilten Dampfdrucktabelle eine Dampfdruckerniedrigung von $52,3 \pm 1,3$ mm Hg. Nach dem RAOULT'schen Gesetz ist die relative Dampfdruckerniedrigung gleich dem Verhältnis der in der Lösung vorhandenen Anzahl Mole des gelösten Stoffes zu der des Lösungsmittels:

$$\frac{dp}{p} = \frac{n}{N}.$$

Da der Menge von 1000 g Fluorwasserstoff 50 Mole Einfachfluorwasserstoffmoleküle entsprechen, sollte man hiernach in Analogie zu dem Verhalten wäßriger Lösungen erwarten, daß die eintretende

¹⁾ S. auch K. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. 37 (1931), 684.

relative molekulare Dampfdruckerniedrigung gleich $1/50$ sei. Statt dessen finden wir die relative Erniedrigung

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{52,3 \pm 1,3}{760} = \frac{1}{14,5 \pm 0,4}.$$

Dies Resultat bedeutet aber, daß in 1000 g Fluorwasserstoff beim Siedepunkt nicht 50, sondern nur $14,5 \pm 0,4$ osmotisch wirksame Moleküle vorhanden sind, oder mit anderen Worten, daß im flüssigen Fluorwasserstoff in osmotischer Hinsicht nur assoziierte Moleküle mit dem mittleren Assoziationsfaktor $3,44 \pm 0,8$ vorhanden zu sein scheinen. Der auf diesem Wege für den flüssigen Zustand gefundene Assoziationsfaktor ist genau der gleiche, den wir im zweiten Teil dieser Arbeit für den gesättigten Dampf gefunden haben.

Da im ersten Teil dieser Arbeit gefunden wurde, daß die Dichte des gesättigten Fluorwasserstoffdampfes von der Temperatur abhängig ist, sollte man nach dem Vorhergehenden erwarten, daß auch die auftretenden relativen Dampfdruckerniedrigungen von der Temperatur abhängig sind. Die Dichte des gesättigten Dampfes erreicht bei etwa -34°C ein Maximum mit dem Werte 85,5 entsprechend dem Assoziationsfaktor 4,27. Die relative Dampfdruckerniedrigung einer normalen Lösung in 1000 g Fluorwasserstoff sollte demnach bei dieser Temperatur den Wert $1/11,7$ erreichen. Derartige Messungen wurden bisher noch nicht durchgeführt.

Es sei jedoch noch auf den Zusammenhang mit der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Formel hingewiesen, welche die bekannte Beziehung liefert zwischen der Siedepunktserhöhung ΔT , der relativen Dampfdruckerniedrigung $\frac{\Delta p}{p}$ und der molaren Verdampfungswärme λ_m , welche dem Übergang zum gesättigten Dampf entspricht:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{p} \cdot \frac{R T^2}{\lambda_m}.$$

Setzt man in diese Formel die für Fluorwasserstoff gefundenen Daten ein, so berechnet sich für ΔT der Wert:

$$\Delta T = \frac{1}{14,5} \cdot \frac{1,986 \cdot 292,54^2}{6150} = 1,90^{\circ},$$

der natürlich mit dem experimentell gefundenen übereinstimmt.

Der Fluorwasserstoff zeigt also bezüglich der Dampfdruckerniedrigung dasselbe Verhalten wie Ameisensäure und Essigsäure, deren gesättigte Dämpfe ebenfalls polymerisiert sind. Schon E. BECK-

MANN¹⁾ hat darauf hingewiesen, daß für diese beiden Stoffe das RAOULT'sche Gesetz nur dann gilt, wenn man in der flüssigen Phase die gleichen Molekülgrößen annimmt, welche der gesättigte Dampf besitzt.

Die Dampfdruckerniedrigungen sind eine Folge und zugleich ein Maß einer Veränderung, welche das Lösungsmittel durch den gelösten Stoff erfährt. Hierbei kann völlig dahingestellt bleiben, welcher Art die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem sind, durch welche die Dampfdruckerniedrigungen verursacht werden, denn es handelt sich lediglich um die Feststellung, daß die Dampfdruckerniedrigungen ein Maß für den Betrag sind, um den die Zahl der den Dampfdruck bestimmenden freien Moleküle in dem flüssigen Lösungsmittel abgenommen hat und welche Molekülgrößen in dieser Hinsicht auch für das flüssige Lösungsmittel anzunehmen sind.

Ob die im vorstehenden aus den Beziehungen zwischen Dampfdruckerniedrigung und dem osmotischen Verhalten gezogenen Folgerungen über die Molekülgrößen des flüssigen Aggregatzustandes auch noch in anderer Hinsicht Bedeutung haben, sei dahingestellt, zumal die Frage der Molekülgrößen der flüssigen Aggregatzustände und ihre Bedeutung noch eine ungeklärte ist.

Es sei jedoch noch auf eine bisher nicht beachtete Folgerung aus den erörterten Zusammenhängen hingewiesen, nämlich darauf, daß man durch Bestimmung des Verhältnisses der tatsächlich eintretenden zu derjenigen Dampfdruckerniedrigung, welche eintreten würde, wenn der gesättigte Dampf die dem Formelgewicht entsprechende normale Dampfdichte besäße, die Dampfdichten der gesättigten Dämpfe bei sich anormal verhaltenden Lösungsmitteln feststellen kann. Über derartige Messungen werden wir binnen kurzem berichten.

Zusammenfassung

Es wurden bestimmt:

1. Die Dampfdichten der gesättigten Fluorwasserstoffdämpfe in dem Temperaturbereich von -78°C bis zum Siedepunkt unter Atmosphärendruck.
2. Die Dichten des ungesättigten Fluorwasserstoffdampfes bei Atmosphärendruck bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes.
3. Die Verdampfungswärme des flüssigen Fluorwasserstoffs zum gesättigten Dampf.

¹⁾ E. BECKMANN, Z. phys. Chem. 57 (1907), 129.

4. Die Dampfdruckkurve des Fluorwasserstoffs in der Nähe des Siedepunkts.

5. Aus der genauen Dampfdruckkurve wurde die molekulare Verdampfungswärme berechnet.

6. Es wurde gezeigt, daß die bei Fluorwasserstofflösungen auftretende Dampfdruckerniedrigung das ungefähr 3,5fache der Dampfdruckerniedrigung beträgt, welche zu erwarten wäre, wenn der Fluorwasserstoff normale Molekülgrößen besitzen würde. Dies Ergebnis zeigt überdies, daß man in der flüssigen Phase gleiche Molekülgrößen wie im gesättigten Dampf anzunehmen hat.

Greifswald, *Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie, den 16. November 1932.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1932.